



**José Carlos
Vitória Martins**

**Controlo de Humidade de um Electrolisador Óxido
Sólido**



**José Carlos
Vitória Martins**

Controlo de Humidade de um Electrolisador Óxido Sólido

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Doutor Duncan Paul Fagg, Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e de Doutor José António Pérez de la Torre, Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha irmã por tudo o que eles significam para mim.

*"Nada está feito
enquanto resta alguma
coisa para fazer"
(Romain Rolland)*

O júri / The jury

Presidente / President

Prof. Doutor Rui Pedro Ramos Cardoso

Professor Auxiliar no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Vogais/ Examiners Committe

Prof. Doutor Hernâni Miguel Reis Lopes

Professor Auxiliar no Departamento de Mecânica Aplicada da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança (Arguente)

Doutor Duncan Paul Fagg

Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) (orientador)

Doutor José António Pérez de la Torre

Investigador no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) (co-orientador)

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível de concretizar sem a colaboração, imprescindível e incansável, dos orientadores e amigos Duncan e José Pérez aos quais agradeço sinceramente.

Queria também Agradecer aos meus colegas João Raposo, Jorge Maio, Jorge Machado e Luís Ferreira por toda a ajuda e apoio, e pelos momentos de descontração durante o meu percurso académico.

Um especial agradecimento aos meus pais, que me concederam todas as condições e me apoiaram para realização deste projecto. A minha irmã pelo seu incentivo.

A todos aqueles, que não mencionados nesta lista, contribuíram para levar este trabalho a bom porto.

A todos eles os meus agradecimentos.

Palavras-chave

Vapor de água, Humidade, Hidrogénio, Electrólise, .

Resumo

O fornecimento de vapor ou gases reagentes com alta humidade é importante para muitos processos industriais como a reforma de vapor do gás natural e a produção de hidrogénio por electrólise de vapor.

Os métodos mais comuns de humificação externa são i) sistema de injeção de vapor e, ii) humificação por bolhas. Embora a humificação de bolhas seja mais barata não consegue fornecer facilmente a humidade requerida para estas tecnologias e com a precisão necessária (>90% de humidade relativa). Por outro lado o método de injeção de vapor é provavelmente caro para um laboratório normal.

Neste trabalho, no entanto, propõe-se a construção de um gerador de vapor para assegurar uma corrente de vapor uniforme de 50 ml/min, a funcionar a 120°C e pressões superiores a 2bar a um custo de construção muito baixo. O trabalho escolhe componentes adequadas para sobreviver/aguentar às condições de operação desejadas que podem oferecer a precisão e os critérios de segurança necessária. Um controlador é desenhado e construído para oferecer um controlo harmonioso dos componentes seleccionados permitindo um nível desejado de precisão. Um programa labview é escrito para controlar o microcontrolador.

A influência das condições de entrada nos parâmetros de saída de vapor é avaliado para que os limites de funcionalidade do equipamento sejam definidos. O aparelho criado é demonstrado para oferecer uma contínua corrente de vapor, seguro e com mais precisão do que a obtida num sistema simples de humificação por bolha, mesmo assim a uma mera fracção de preço dos sistemas de injeção de vapor disponíveis. O gerador de vapor é integrado num sistema de laboratório real na qual a produção de hidrogénio por electrólise de vapor será estudada.

Keywords

Steam water, Humidity, Hydrogen, Electrolysis

Abstract

The delivery of steam or reactant gases at high humidities is important for many industrial processes such as steam reforming of natural gas, the production of hydrogen by steam electrolysis.

The most common methods of external humidification, are i) steam injection-type and; ii) bubble humidification. Although bubble humidification is cheap it cannot easily supply the large humidities required for these technologies with the required precision (>90%Relative Humidity). On the other hand steam injection methods are prohibitively expensive for normal laboratory use.

In this work one, therefore, aims to construct a steam generator to yield a uniform steam flow of 50ml/min, working up to 120°C and pressures up to 2bar at a very low construction cost. The work selects components suitable to survive the desired operating conditions that can offer the required precision and the necessary safety criteria. A microcontroller is designed and built to offer harmonious control of the components selected allowing the desired level of precision. A labview program is written to control the microcontroller.

The influence of input conditions on output steam parameters is assessed to allow the limits of functionability of the equipment to be defined. The formed device is demonstrated to offer continuous steam flow, safely and with more precision than that obtainable from a simple bubble humidification system, yet at a price which is a mere fraction of that of the vapor injection systems. The steam generator is integrated into a real laboratory system in which the production of hydrogen by steam electrolysis will be studied.

Conteúdo

Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	ix
Introdução	1
1 Revisão Bibliográfica.....	3
1.1 Ciclo do Hidrogénio	5
1.2 Produção de Hidrogénio	8
1.2.1 Hidrogénio a partir de combustíveis fósseis.....	8
1.2.2 Hidrogénio a partir de métodos biológicos	10
1.2.3 Hidrogénio a partir da separação da água	11
1.3 Electrólise da água.....	13
1.3.1 Electrólise alcalina de água	15
1.3.2 Electrólise da água com membrana de permuta de protões	16
1.4 Electrólise de óxido sólido	17
1.4.1 Termodinâmica da electrólise.....	18
1.4.2 Equação de <i>Nernst</i>	19
1.4.3 Tensão termoneutra (<i>thermo neutral voltage</i>).....	21
1.4.4 Eficiência da electrólise	22
2 Água e vapor	25
2.1 Propriedades físicas da água	25
2.1.1 Temperatura	26
2.1.2 Pressão	26
2.1.3 Calor e trabalho	27
2.2 Sistema termodinâmico	28
2.2.1 Mudança de estado de um sistema termodinâmico	29
2.2.2 Princípio de conservação da massa.....	29

2.2.3	Equilíbrio de fases vapor-líquida-sólida da água	30
3	Projecto	35
3.1	Sistema de humificação externa.....	35
3.1.1	Sistema humificação por bolha.....	36
3.1.2	Sistema de injeção de vapor	36
3.2	Projecto do gerador de vapor.....	38
3.3	Escolha e dimensionamento de equipamento.....	38
3.3.1	Caldeira.....	38
3.3.2	Resistência eléctrica.....	40
3.3.3	Termopar.....	41
3.3.4	Manómetro	44
3.3.5	Tubo da entrada de água	44
3.3.6	Válvula de segurança.....	45
3.3.7	Sensor de nível.....	45
3.3.8	Bomba de água.....	46
3.3.9	Válvula reguladora de caudal.....	47
3.3.10	Pino de saída de vapor	48
3.3.11	Porta amostras do electrolisador	49
3.4	Montagem dos diversos equipamentos	50
3.5	Dispositivos de fixação	53
3.6	Sistema do cabo de aquecimento	53
3.7	Controlador de Temperatura	54
3.7.1	Micro controlador.....	54
3.7.2	Alimentação do micro controlador	56
3.7.3	Comunicação RS232.....	58
3.7.4	Componentes utilizados na parte da instrumentação.....	61
3.8	Custo do equipamento.....	63
3.9	Aspecto final do projecto	64
4	Funcionamento	67
5	Conclusões gerais.....	73
5.1	Trabalhos Futuros.....	74

Referências e Bibliografia	77
Anexo I	81
Anexo II	83
Anexo III.....	89

Lista de Figuras

Figura 1.1: Ciclo global da água.[10].....	6
Figura 1.2: Ciclo do hidrogénio.[10]	7
Figura 1.3: Esquema do processo de foto electrólise [13].....	12
Figura 1.4: Esquema do processo termoquímico enxofre-iodo [13].....	13
Figura 1.5: Princípio do processo de electrólise alcalina da água.	16
Figura 1.6: Processo de SOFC e SOEC.	17
Figura 1.7: Termodinâmica da electrólise [16].	19
Figura 2.1: Escala de referências para medidas de pressão.	27
Figura 2.2: Esquema de uma caldeira.....	30
Figura 2.3: Diagrama P vs V sem escala.....	31
Figura 2.4: Diagrama P vs T da água.	33
Figura 3.1: Típico sistema por bolha.	36
Figura 3.2: Sistema de injeção de vapor da Bronkhorst®.....	37
Figura 3.3: Campo de tensões equivalentes de Von Misses (unidades em Pa).	39
Figura 3.4: Analise dos deslocamentos na caldeira (unidades em mm).	40
Figura 3.5: Resistência eléctrica.	41
Figura 3.6: Termopar do tipo K.....	43
Figura 3.7: Manómetro.....	44
Figura 3.8: Tubo da entrada de água	44
Figura 3.9: Válvula de segurança.....	45
Figura 3.10: Sensor de nível.....	46
Figura 3.11: Desenho técnico da extensão para o sensor de nível.....	46

Figura 3.12: Pressão vs. Taxa de fluxo da bomba de água [37].....	47
Figura 3.13: Bomba de água.....	47
Figura 3.14: Válvula reguladora de caudal da Swagelok®.....	47
Figura 3.15: Coeficiente de fluxo vs número de voltas de abertura da válvula.	48
Figura 3.16: Fittings de ligação rápida da Swagelok®.....	48
Figura 3.17: Imagem 3D CAD do porta amostras do electrolisador.....	49
Figura 3.18: Porta amostras completo.	49
Figura 3.19: A - vista da base com as medidas de cada furo, B- Vista da tampa da panela com as medidas dos furos.	50
Figura 3.20: Interior da caldeira.....	51
Figura 3.21: Base da caldeira com os equipamentos.	51
Figura 3.22: Parte de baixo da tampa com os componentes.	52
Figura 3.23: Parte de cima da tampa com os componentes.....	52
Figura 3.24: Sistema do cabo de aquecimento.	53
Figura 3.25: Fluxograma do controlador do gerador de vapor desenvolvido.....	55
Figura 3.26: Vista dos pinos do controlador ATmega328.....	56
Figura 3.27: Circuito rectificador de corrente projectado.	57
Figura 3.28: Validação do circuito projectado para a tensão de 12V DC e 5V DC.....	58
Figura 3.29: Fluxograma de utilização software Labview gerador de vapor.	59
Figura 3.30: Aplicação em Labview para monitorização do equipamento.	59
Figura 3.31: Gráfico do teste de aquecimento da água da caldeira.....	60
Figura 3.32: Enumeração do material utilizado na parte electrónica do equipamento desenvolvido.....	61
Figura 3.33: Caixa de controlo.	64

Figura 3.34: Sistema inserido no ambiente laboratorial.	65
Figura 4.1: Representação on/off da resistência eléctrica e da bomba de água.	67
Figura 4.2: Gráfico da temperatura vs Caudal de vapor.	68
Figura 4.3: Gráfico da temperatura vs pressão absoluta.....	69
Figura 4.4: Gráfico 3d dos resultados obtidos mostrando a inter-relação entre posição da válvula e a temperatura.	69
Figura 4.5: Esquematização estreitamento da secção da válvula.	70
Figura 4.6: Comparação entre a pressão no gerador (círculos laranjas) e a saída da válvula (outros símbolos) em função da abertura da válvula.....	71
Figura 4.7: Gráfico 3d da diferença entre a pressão no gerador do vapor (fundo colorido) e a pressão à saída da válvula (fundo branco).....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Poder calorífico dos diferentes combustíveis.[5]	4
Tabela 1.2: Propriedades do hidrogénio. [9].....	5
Tabela 1.3: Percentagem da produção de hidrogénio. [11]	8
Tabela 1.4: Comparação entre os três tipos de electrólises [16].	15
Tabela 2.1: Propriedades da água.	28
Tabela 2.2: Valores do ponto crítico da água.....	32
Tabela 3.1: Propriedades mecânicas da liga de alumínio.[30].....	38
Tabela 3.2: Comparação entre sensores de temperatura [31].	42
Tabela 3.3: Tipos de termopares mais comuns [31] [32].....	42
Tabela 3.4: Valor do coeficiente de fluxo para as 5 posições da válvula.....	48
Tabela 3.5: Descrição do material utilizado no equipamento.....	61
Tabela 3.6: Custo do equipamento.	63

Introdução

Nos dias de hoje, devido a um pensamento cada vez mais responsável no que diz respeito ao ambiente, existe uma aceitação de novas formas de energia, surgindo neste sentido o hidrogénio como um vector energético. A utilização de hidrogénio, em conciliação com fontes de energia renováveis, além de reduzir as emissões poluentes a zero, permite que, cada país se vá tornando auto sustentável a nível energético.

O objectivo deste trabalho consistiu no projecto e construção de um gerador de vapor a nível laboratorial, para ser inserido numa instalação para a caracterização de materiais para uso como electrólitos e eléctrodos num electrolisador óxido sólido para produção de hidrogénio.

A dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo a revisão bibliográfica o primeiro deles. No primeiro capítulo deu-se atenção especial as propriedades do hidrogénio. Apresentam-se resumidamente, as tecnologias de produção de hidrogénio, com maior foco a produção de hidrogénio por electrólise de água. O processo de electrólise de óxido sólido é objecto de análise detalhada, nomeadamente no que diz respeito a termodinâmica e a vantagem do uso de vapor no processo.

O segundo capítulo que está ainda englobado na revisão bibliográfica é direccionado para a descrição dos conceitos e dos fundamentos relacionados com a termodinâmica e das ferramentas importantes para a devida compreensão do que acontece na geração de vapor. Neste capítulo são também apresentadas as propriedades físicas fundamentais da água e do vapor.

O terceiro capítulo foi exclusivamente direccionado para a descrição da metodologia utilizada no projecto do reactor de vapor e da subsequente selecção de materiais e equipamentos. É explicado também o princípio de funcionamento do controlo da temperatura e do software que foi desenvolvido para a monitorizar.

No quarto capítulo analisam-se os resultados experimentais obtidos nos ensaios do gerador de vapor com diferentes temperaturas e diferentes posições da válvula de controlo de caudal.

As conclusões gerais do trabalho são apresentadas no capítulo cinco, neste capítulo também é igualmente apresentado algumas propostas para trabalhos futuros.

Capítulo I

Neste capítulo apresenta-se uma revisão global dos passos necessários a ter em conta para que o hidrogénio seja considerado um vector energético sustentável em aplicações futuras. Focalizam-se os métodos de produção de hidrogénio, mais concretamente a electrólise da água e as suas características termodinâmicas.

1 Revisão Bibliográfica

Durante os últimos 150 anos, o mundo desenvolvido transitou da madeira para o carvão, passando posteriormente ao petróleo, ao gás natural e à energia hidroelétrica e nuclear, e mais recentemente as energias renováveis. As últimas evoluções no sector energético reflectiram uma forte aposta na diversificação dos recursos energéticos, o que não se verificou em períodos anteriores [1].

O crescente consumo energético mundial e a depleção das reservas fósseis associada aos danos ambientais provocados pela sua utilização têm preocupado a humanidade. As emissões de dióxido de carbono podem ser reduzidas com um aumento de eficiência na produção de electricidade, bem como através do uso mais racional da energia especialmente no sector industrial e dos transportes. Outra opção é a substituição dos combustíveis fósseis que provocam elevados níveis de emissões de CO₂, por outros combustíveis fósseis com menores emissões tais como por exemplo o gás natural em substituição do carvão. Uma abordagem mais radical consiste na utilização de energia produzida a partir de fontes renováveis tais como o sol, o vento, as ondas, ou a biomassa [2]. A superfície terrestre recebe por ano 3.8 milhões de Exajoules (EJ) de energia solar [3], sendo o consumo mundial estimado em 400 EJ, ou seja menos de 0,01%, com uma tendência crescente até 850-1100 EJ em 2050 [4]. Actualmente 85% da energia consumida no mundo inteiro provém de combustíveis fósseis, 7% de energia nuclear e 8% são energias renováveis [4].

A longo prazo será necessário desenvolver tecnologia que permita a produção em grande escala de energias renováveis de forma económica. Pensando à escala global, e de acordo com cenários da Shell, em 2050 a necessidade de renováveis atingirá 30% do total consumido, ou seja cerca de 280-335 EJ [4]. A maior parte desta energia verde terá de ser produzida a partir de turbinas eólicas, células fotovoltaicas, centrais hídricas e mini-hídricas, pela digestão ou gasificação de biomassa e na forma de combustíveis líquidos e gasosos produzidos a partir de biomassa. Na exploração de portadores alternativos e mais sustentáveis de energia, o Hidrogénio é considerado um vector energético viável. No futuro da economia energética o hidrogénio terá um

papel preponderante como vector de energia limpa, para utilização em pilhas de combustível que podem ser utilizadas na indústria automóvel, e na produção descentralizada de energia [2]. O Hidrogénio tem um elevado conteúdo energético, cerca de $141,86 \text{ kJ/g}$ comparativamente com qualquer outro combustível, (Tabela 1.1).

Tabela 1.1: Poder calorífico dos diferentes combustíveis.[5]

Combustível	Valor do Poder Calorífico	Valor do Poder Calorífico
	Superior (a 25°C e 1 atm) [kJ/g]	Inferior (a 25°C e 1 atm) [kJ/g]
Hidrogénio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

O maior obstáculo à utilização de hidrogénio como combustível é a sua indisponibilidade na natureza e a necessidade de encontrar métodos de produção a baixo custo. A transição de uma economia baseada nos combustíveis fósseis para uma economia do Hidrogénio configura enormes desafios técnicos a nível da produção, armazenamento e distribuição do mesmo [6].

A carência de hidrogénio não está limitada à sua utilização como vector energético. Na produção de certos químicos, na hidrogenação de óleos e gorduras na indústria alimentar, na produção de equipamentos electrónicos, no processamento do aço, entre outros. há necessidade de utilizar hidrogénio. O Programa Americano do Hidrogénio estima que em 2025 a contribuição do Hidrogénio para o mercado global de energia atingirá os 8-10% e que em 2040 haverá veículos a hidrogénio em todos os estados americanos [7].

O hidrogénio é o elemento químico mais simples, mais leve, mais pequeno e o mais abundante no Universo, (Tabela 1.2). Em condições normais de pressão e temperatura, o hidrogénio é um gás não tóxico, inflamável, incolor e inodoro. Uma molécula de hidrogénio, de fórmula H_2 , é composta por dois átomos de hidrogénio, cada um com um electrão (carga eléctrica negativa) e um protão (carga eléctrica positiva) [8].

Tabela 1.2: Propriedades do hidrogénio. [9]

Propriedades	Hidrogénio
Formula química	H_2
Massa molecular [$g.mol^{-1}$]	2,016
Capacidade energética [$kJ.mol^{-1}$]	241,2
Densidade a 20 °C [kg/m^{-3}]	0,09
Ponto de fusão [°C]	-259,1
Ponto de evaporação [°C]	-252,9
Aparência	Gás inodoro e incolor

Na Terra o hidrogénio é abundante, mas não na sua forma molecular. Como as moléculas de hidrogénio são muito leves, escapam com facilidade da atmosfera terrestre para o espaço. Assim, o hidrogénio surge na Terra quase sempre combinado com outros elementos, como é o caso da água nos Oceanos, onde o hidrogénio representa cerca de 70% dos átomos presentes. Também o gás natural, o petróleo, o carvão e a biomassa são ricos em hidrogénio. O hidrogénio tem sido utilizado, até hoje, na indústria química, nas refinarias e como combustível nas naves espaciais [10].

1.1 Ciclo do Hidrogénio

No ciclo de hidrogénio, o principal motor da actividade do ciclo é fornecida pela água ao invés de hidrogénio elementar. A compreensão dos fenómenos envolvidos começa, portanto, com o ciclo hidrológico.[10]

O ciclo hidrológico descreve a circulação da água entre o sistema terrestre e atmosférico. Os principais elementos são mostrados na Figura 1.1. A água entra na atmosfera por evaporação, principalmente a partir da superfície dos oceanos. O retorno da água da atmosfera ocorre em várias formas de precipitação.

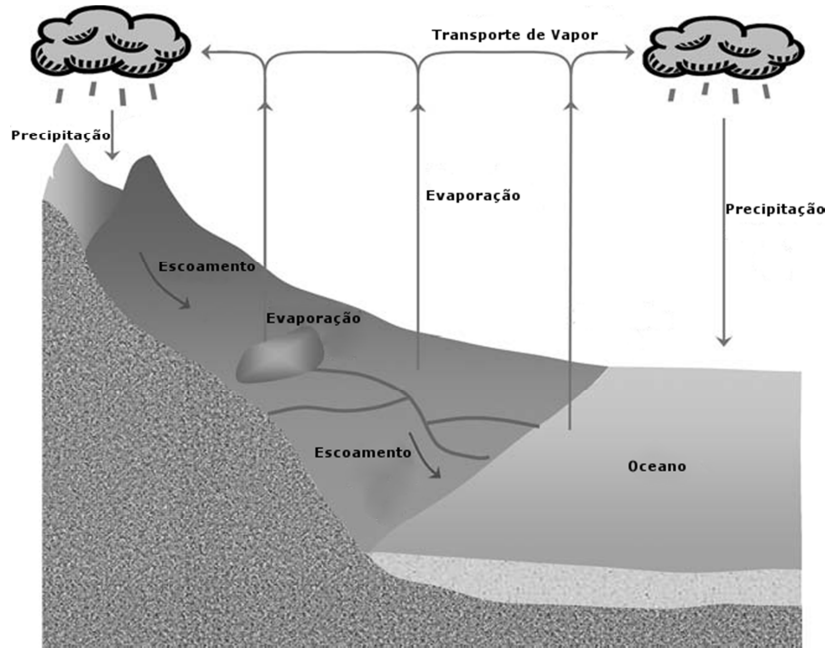


Figura 1.1: Ciclo global da água.[10]

A utilização do ciclo do hidrogénio como vector de energia está representada na Figura 1.2. A produção de hidrogénio por electrólise da água usando fontes de energia renováveis, como solar, eólica, biomassa ou hidroeléctrica, permite que o hidrogénio produzido seja armazenado, distribuído e convertido em energia útil. O hidrogénio pode ser usado directamente nos processos de combustão em uma maneira similar aos combustíveis fósseis. No entanto, o hidrogénio representa um método livre de carbono na geração de calor e electricidade compatível com muitas aplicações domésticas e industriais. Durante o final dos processos de conversão do ciclo, hidrogénio reage com o oxigénio formando água ou vapor de água, que é devolvido à atmosfera ou ao sistema hidrológico. Uma vantagem do ciclo de hidrogénio é que, em contraste com a electricidade, permite a possibilidade de armazenamento em larga escala. Este é um aspecto muito importante, visto que o hidrogénio é obtido a partir de fontes de energia intermitentes, tais como energia solar ou eólica.

Assim, o ciclo do hidrogénio pode ser considerado como um subconjunto de maior escala do ciclo hidrológico, em que o hidrogénio pode ser extraído da água através de uma variedade de processos e queimado como um combustível do qual o produto da combustão é água.

A interligação do hidrogénio com os ciclos hidrológicos implica a disponibilidade de água, tanto para a electrólise como para qualquer outro método de separação nos seus elementos básicos, pelo que é importante alcançar o desenvolvimento sustentável e renovável, bem como rotas limpas de produção de hidrogénio.

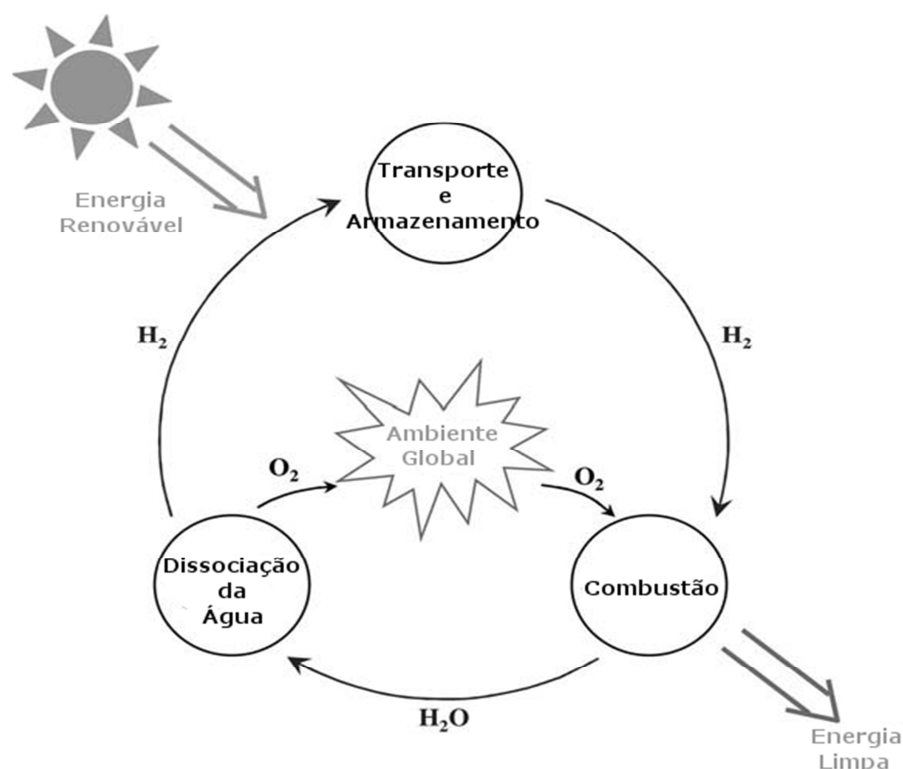


Figura 1.2: Ciclo do hidrogénio.[10]

A Terra é coberta por 70% de água, mas 97% desta é água salgada, ficando cerca de 2,5% de água doce para electrólise. Do total de água doce, apenas 1% esta disponível para uso directo. Para os países desenvolvidos a procura extra de água para a produção de hidrogénio não será crítica. A procura anual projectada de hidrogénio gerado pela frota de transportes leves dos EUA é estimada em 150 megatoneladas (Mt) por ano, o que equivale a 380.000 milhões de litros de água por ano. Como o uso doméstico de água nos EUA é de 18.170.000 milhões de litros de água por ano e a geração de energia eléctrica convencional é de 265 biliões de litros [10] de água por ano, ou seja o montante de água necessário para a produção de hidrogénio não seria uma perturbação. Nos países em desenvolvimento com restrições e falta de água potável, o desvio de água para produção de hidrogénio pode ser mais problemático. Mas com a chegada de novas tecnologias pode representar uma oportunidade única dos países de terceiro mundo quebrar o ciclo de endividamento existente relacionado com a energia. Embora pobres em recursos petrolíferos muitos países de terceiro mundo são ricos em sol e outras fontes de energia sustentáveis, e assim aliviar a pobreza e a dependência energética.

1.2 Produção de Hidrogénio

Na Terra não existe hidrogénio livre, no entanto podemos encontrá-lo associado a outros elementos em diversos compostos como, o gás natural (aproximadamente 95% do gás natural é constituído por metano – CH_4), a biomassa (celulosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)_n), os hidrocarbonetos (carvão, petróleo) e a água (H_2O). E para ser obtido puro é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogénio não é uma fonte primária de energia mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vector energético, isto é, uma moeda de troca. Todos os métodos de produção de hidrogénio são baseados na sua separação a partir dos elementos que o contém.

Existem actualmente diversas formas de produzir hidrogénio, sendo que a maioria usa combustíveis fósseis como fonte, como indica a Tabela 1.3. A fonte dominante na produção de H_2 é o gás natural seguido do petróleo.

Tabela 1.3: Percentagem da produção de hidrogénio. [11]

Fonte	m^3/ano	%
Gás natural	240×10^9	48
Petróleo	150×10^9	30
Carvão	90×10^9	18
Electrólise	20×10^9	4

Uma das vantagens do hidrogénio é a capacidade de ser produzido a partir de um vasto leque de recursos energéticos e matérias-primas, permitindo a cada país ou região utilizar os que mais se adequem à sua realidade. Assim, a escolha do melhor método de produção de hidrogénio depende da disponibilidade de matéria-prima de cada país, da quantidade que se pretende produzir e do seu grau de pureza.

1.2.1 Hidrogénio a partir de combustíveis fósseis

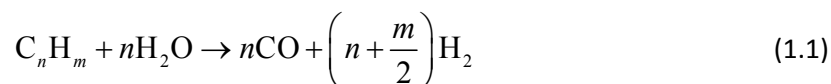
Os processos mais comuns de produção de hidrogénio a partir de derivados fósseis são o *steam reforming* (reforma do vapor) para o gás natural, oxidação parcial para os hidrocarbonetos pesados e gaseificação de carvão [12]. Nos capítulos seguintes serão descritos cada um dos processos referidos.

1.2.1.1 Reforma do vapor (*Steam reforming*)

Os combustíveis fósseis actualmente mais utilizados na separação com vapor são o gás natural e o metanol, embora estejam também a ser considerados outros (nomeadamente o GPL, a gasolina, o diesel, o gás propano e o etanol). A separação com vapor é o processo mais comum de produção de hidrogénio para fins comerciais, bem como o hidrogénio usado na síntese industrial do amoníaco. É também o método com menor custo de produção. [11]

Trata-se de um processo térmico que envolve a reacção do metano, (CH_4), ou outro hidrocarboneto leve, com o vapor de água. O processo ocorre normalmente a elevadas temperaturas (700-1100 °C) e a pressões de 3 a 25 bar, e na presença de um catalisador à base de um metal (normalmente níquel). O vapor de água reage com o metano para libertar monóxido de carbono e hidrogénio (1.2), esta reacção é reversível [13]. Pode ser ainda recuperado hidrogénio adicional graças a uma reacção de mudança de vapor de água com o monóxido de carbono gerado, e que é sintetizada na reacção (1.3). A primeira reacção é assim endotérmica (consome calor), enquanto a segunda é exotérmica (produz calor). A eficiência energética do processo encontra-se entre os 65% e os 75%. [12]

Equação da reacção genérica da reforma do vapor:



Equação específica do metano:



1.2.1.2 Oxidação parcial

A oxidação parcial pode ser aplicada em diferentes tipos de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos. Neste processo, o combustível reage com uma quantidade limitada de oxigénio para produzir o hidrogénio, o qual é purificado após o processo, pode ser representado pela reacção (1.4). O combustível é normalmente aquecido até 1400°C na presença de ar ou oxigénio, causando a decomposição do combustível e produzindo hidrogénio, monóxido de carbono e resíduos. [12]



1.2.1.3 Gaseificação do carvão

A gaseificação do carvão é o método de converter o carvão mineral em combustível sintético de aplicação directa na produção de energia. As desvantagens deste processo estão nos impactos ambientais, que estão relacionados com a mineração e transporte do minério, aos problemas do processamento como riscos de incêndio e exposição humana a agentes cancerígenos e exposição a altas temperaturas. Para além do carvão, a biomassa ou combustíveis líquidos pesados também podem sofrer este tipo de gaseificação. [11]

1.2.2 Hidrogénio a partir de métodos biológicos

A produção de hidrogénio a partir de microrganismos está relacionada com a sua sobrevivência, já que para realizar o trabalho biológico, a célula necessita de energia química. Essa energia pode ser obtida por meio de energia luminosa, por células fotossintéticas, e pela oxidação de compostos de carbono, principalmente carboidratos, para células heterotróficas. Neste contexto, podem classificar se os processos de produção do hidrogénio como aqueles que ocorrem por vias fotossintéticas e os que acontecem por mecanismos fermentativos. Vale a pena referir que existem sistemas, denominados sistemas híbridos, que aliam processos fotossintéticos e fermentativos.

1.2.2.1 Fotossintético

Nos processos fotossintéticos de produção de hidrogénio são utilizados microorganismos que são dependentes da luz como fonte primária de energia. A produção de hidrogénio através do uso de energia luminosa pode ser realizada por bactérias fotossintéticas, cianobactérias e algas ou microalgas. Neste processo a radiação solar é utilizada para converter água, compostos de enxofre ou compostos orgânicos, em hidrogénio. As algas verdes e as cianobactérias produzem H_2 através do processo de biofotólise directa ou indirecta da água respectivamente. Já as bactérias fotossintetizantes fazem-no através da foto decomposição de compostos orgânicos.

Este fenómeno foi caracterizado há cerca de cem anos, mas somente há cerca de vinte e cinco anos se começou a desenvolver trabalhos de investigação e desenvolvimento sobre este. A aplicação de um sistema prático de produção de hidrogénio é neste momento um desafio tecnológico, a grande vantagem acerca da biofotossíntese é o aproveitamento de um recurso não poluente abundante e sem custos na sua essência primária (radiação solar) para produção de um combustível rico em energia.

1.2.2.2 Fermentativo

Em processos fermentativos o hidrogénio é produzido pela acção de enzimas, as hidrogenases como meio de eliminar o excesso de electrões gerados durante a degradação de um substrato orgânico. Na maioria dos microorganismos o hidrogénio é produzido através do metabolismo anaeróbio do piruvato, formado durante o catabolismo da maioria dos substratos orgânicos. A degradação de compostos orgânicos é o meio de sobrevivência das bactérias fermentativas, para realizar trabalho biológico, a célula necessita de energia química. Essa energia química é obtida através de oxidação de compostos de carbono, principalmente carboidratos [14].

Para produzir hidrogénio biológico em escala industrial, os processos fermentativos oferecem mais vantagens em relação a outros processos. A principal vantagem é que as bactérias fermentativas podem produzir hidrogénio constantemente num bioreactor a partir de substratos orgânicos, sem necessidade de luz. Essas bactérias possuem alta velocidade de conversão de hidrogénio e ainda reproduzem facilmente para abastecer o meio de produção [14].

1.2.3 Hidrogénio a partir da separação da água

O hidrogénio pode ser produzido a partir da divisão da água através de vários processos: foto electrólise, decomposição termoquímica da água e electrólise da água.

1.2.3.1 Foto electrólise

A foto electrólise usa directamente a luz solar para dividir a água em hidrogénio e oxigénio (Figura 1.3). O processo requer um dispositivo fotossensível semiconductor, semelhante a uma célula solar fotovoltaica, em conjunto com catalisadores de

separação da água. A superfície molhada do semiconductor absorve a energia solar e age como um eléctrodo de dissociação da água. Esta técnica elimina a necessidade de geração de energia para a separar e sistemas de electrólise, contudo, o produtividade e eficiência deste processo é muito baixa.

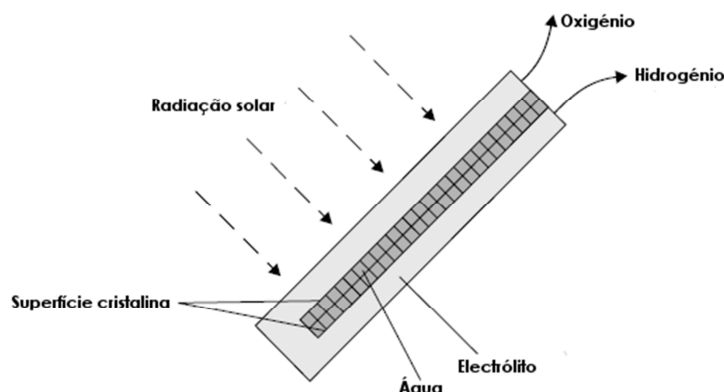
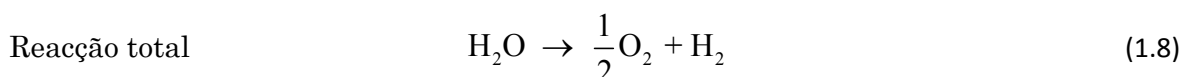
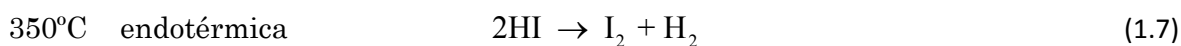
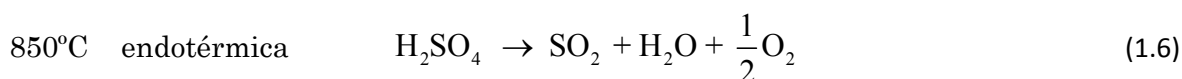
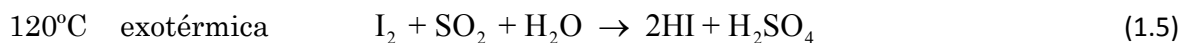


Figura 1.3: Esquema do processo de foto electrólise [13].

1.2.3.2 Decomposição termoquímica da água

A decomposição termoquímica da água é a conversão da água em hidrogénio e oxigénio através de uma série de reacções químicas accionadas termicamente. A energia, como o calor, é introduzida no ciclo termoquímico, através de uma ou mais reacções endotérmicas de alta temperatura. O excesso de calor é libertado por uma ou mais reacções exotérmicas de baixa temperatura. É fornecida água ao sistema para manter as reacções e todos os outros reagentes são regenerados e reciclados. Um exemplo de um ciclo termoquímico é o sistema enxofre-iodo (Figura 1.4), descrito nas quatro reacções químicas seguintes.



O ácido sulfúrico e iodeto de hidrogénio são formados na reacção exotérmica de H_2O , SO_2 e I_2 reacção (1.5). O ácido sulfúrico é dissociado na reacção (1.6), que consome a maior parte do calor de entrada. O hidrogénio é gerado na decomposição do iodeto de

hidrogénio, reacção(1.7). Uma vez que o hidrogénio e o oxigénio são provenientes de diferentes etapas, é eliminada a necessidade de alta temperatura para a separação do gás.

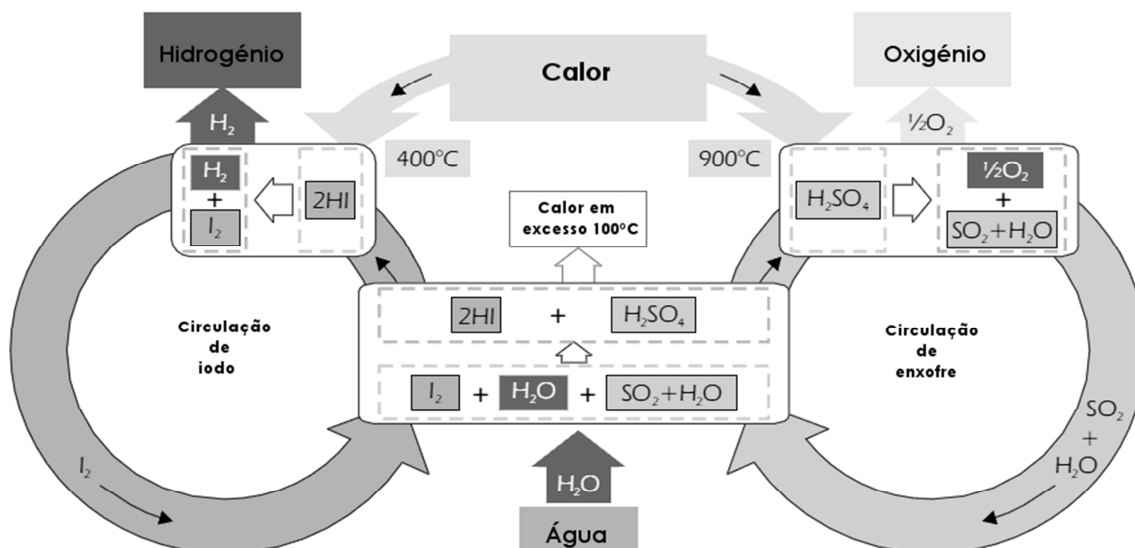
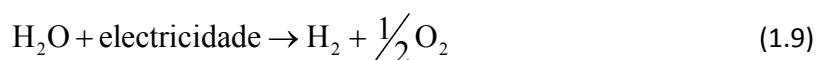


Figura 1.4: Esquema do processo termoquímico enxofre-iodo [13].

1.3 Electrólise da água

Produção de hidrogénio por electrólise da água é simples, limpo, e produz hidrogénio de alta pureza. Demonstrado pela primeira vez por *Nicholson* e *Carlisle* em 1800, a electrólise não foi usada comercialmente para produzir o hidrogénio a partir água até 1902 pela Companhia de Engenharia *Oerlikon*. Em 1930 electrolisadores foram desenvolvidos a partir de operações *filter-press* num tank-type largo para electrolisadores e por volta de 1950 electrolisadores pressurizado foram desenvolvidos. O próximo grande avanço tem sido o desenvolvimento de novos materiais para o eléctrodo sólido, tanto polímeros como óxidos sólidos [15].

O processo da electrólise define-se como uma reacção química desencadeada a partir de uma fonte de energia externa ao sistema químico. Este processo consiste na utilização de uma corrente eléctrica para separar os componentes da água (hidrogénio e oxigénio), apresentado na reacção (1.9).



No eléctrodo negativo, cátodo, existe uma carga negativa gerada por uma fonte externa, da qual resulta uma tensão eléctrica que expelle electrões para a água. No eléctrodo positivo, ânodo, existe uma carga positiva que absorve os electrões. Como a condutividade da água é fraca, em vez da criação de carga ao longo de todo o circuito, as moléculas da água que se situam junto do cátodo são separadas em protões e em iões hidróxido, reacção (1.10).



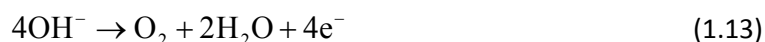
Era de esperar que a água se separasse em partículas neutras (H e OH), mas tal não acontece dado que a electronegatividade do átomo de oxigénio é superior à do hidrogénio, ou seja, o oxigénio capta o electrão ao hidrogénio ficando na forma mais estável com as orbitais todas preenchidas. O H^+ é capaz de capturar um electrão do cátodo, dador de electrões, passando a átomo neutro, reacção (1.11).



Este átomo de hidrogénio encontra outro átomo de hidrogénio e forma uma molécula gasosa de hidrogénio, reacção (1.12).



O ião OH^- migra para o ânodo e aí perde o electrão capturado ao hidrogénio. A produção de oxigénio e de água é conseguida a partir de 4 iões OH^- de acordo com a seguinte reacção (1.13).



Os diferentes tipos de electrólise são caracterizados pelo electrólito usado, por exemplo, solução aquosa alcalina, membrana polimérica ou electrólitos de óxido sólido. Os três tipos de electrólise são resumidos na Tabela 1.4.

Tabela 1.4: Comparação entre os três tipos de electrólises [16].

	Alcalino	Polímero sólido	Óxido sólido
Electrólito	KOH	membrana polimérica	óxido sólido
Iões	OH^- , K^+	H^+	O^{2-}
Entrada H_2O	água de alta pureza	água de alta pureza	vapor
Temperatura $[\text{°C}]$	80	100	800-900

Actualmente, a electrólise é mais cara do que o uso de técnicas de processamento de combustível em larga escala para produzir hidrogénio. E, se a electricidade usada na electrólise provem de energia não-renovável, na verdade resulta em maiores níveis de emissões de poluentes comparado com a reforma de gás natural [12]. No entanto, deve notar-se, que se o hidrogénio fosse transportado em cilindros ou tanques, a produção por electrólise seria menos dispendiosa. Várias abordagens diferentes têm sido propostas para resolver este problema. Uma das propostas é o uso de fontes energia renováveis, tais como solar, eólica e hídrica para produzir hidrogénio [17], e a electrólise de alta temperatura. Há vários estudos sobre o custo da utilização de energias renováveis para electrólise, todos chegam à conclusão que, como o custo dos combustíveis fosseis tende a aumentar, as energias renováveis tornam-se economicamente competitivas em centrais de produção, bem como em pontos de geração distribuídos especialmente se o dióxido de carbono e outros poluentes forem incluídos na análise [18].

1.3.1 Electrólise alcalina de água

Electrolisadores alcalinos são tipicamente compostos por eléctrodos, um separador microporoso e um electrólito e operam a baixas pressões entre 0.2–0.5 Mpa. O electrólito é uma solução aquosa alcalina de hidróxido de potássio (KOH). Nos eléctrodos é importante o uso de condutores eléctricos inertes para prevenir reacções indesejadas. O material mais usado no cátodo é níquel com um revestimento catalítico de platina. O ânodo é de níquel ou materiais de cobre revestidos com óxidos metálicos, tais como manganês, tungsténio ou ruténio. O cátodo e o ânodo são separados por um separador microporoso [12]. Um esquema do processo de electrólise alcalina está ilustrado na Figura 1.5

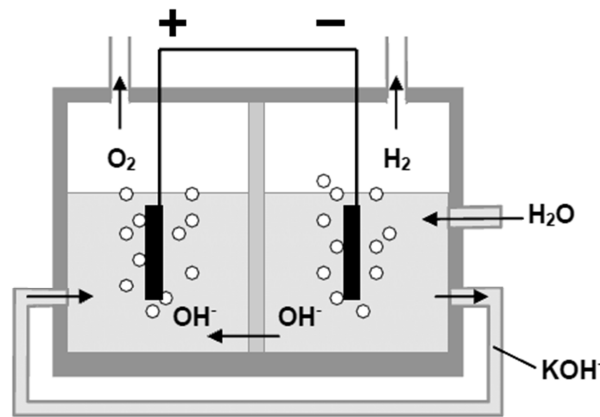


Figura 1.5: Princípio do processo de electrólise alcalina da água.

Duas moléculas de água, são reduzidas a uma molécula de hidrogénio e dois iões de hidróxido no cátodo (1.14). Os iões de hidróxido migram pelo separador microporoso para o ânodo, aonde é formada meia molécula de oxigénio e uma molécula de água (1.15).

As reacções químicas que ocorrem na electrólise alcalina de água são:

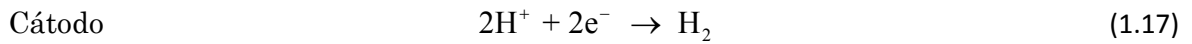
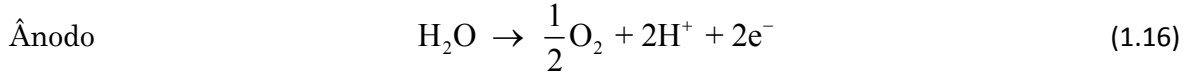


Electrolisadores alcalinos normalmente atingem eficiências de 50-60% com base no menor aquecimento valor de hidrogénio [19]

1.3.2 Electrólise da água com membrana de permuta de protões

Com a utilização de uma membrana de permuta de protões (*proton exchange electrolyzer – PEM*), ou também chamada electrólito de polímero sólido (*solid polymer electrolyte – SPE*), o processo de electrólise de água baseia-se no uso de uma membrana sólida feita de um polímero permeável a protões quando saturado com água, mas que nessas condições não conduz electrões. A membrana conduz protões hidratados do ânodo para o cátodo. A membrana é constituída por um polímero electrolítico habitualmente um ácido perfluorosulfónico, denominado Nafion, produzido pela Dupont. Os eléctrodos são normalmente de carbono revestidos com platina (Pt) [20]. Na electrólise por PEM a água é introduzida no lado do ânodo onde é separada em protões e oxigénio (1.16). Nota-se que níveis altos de humidade relativa

do ar, aproximado-se dos 100% RH (*relative humidity*) na temperatura de operação da pilha, são necessários para este processo [21]. Os protões passam pela membrana até ao lado do cátodo, onde os eles são recombinados em hidrogénio (1.17). Os electrolisadores PEM têm baixa resistência iónica e podem alcançar eficiências entre 55-70% [12]. As reacções químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo são:



1.4 Electrólise de óxido sólido

Este nome vem do facto deste método de electrólise ter como electrólito um composto óxido sólido. O primeiro a descobrir o electrólito sólido foi *Nernst* em 1899. A célula de electrólise de óxido sólido a alta temperatura de vapor (*Solid Oxide Electrolyser Cells* - *SOEC*) é a reacção inversa da célula de combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells* - *SOFC*). As células de óxido sólido operam a temperaturas que variam entre 750–1000°C. A Figura 1.6 mostra a configuração de uma SOEC, a célula é composta por um electrólito e dois eléctrodos porosos. Os eléctrodos devem ser suficientemente porosos para permitir que o gás se difunda, mas não tão porosos que se tornem pobres condutores eléctricos [16], [22].

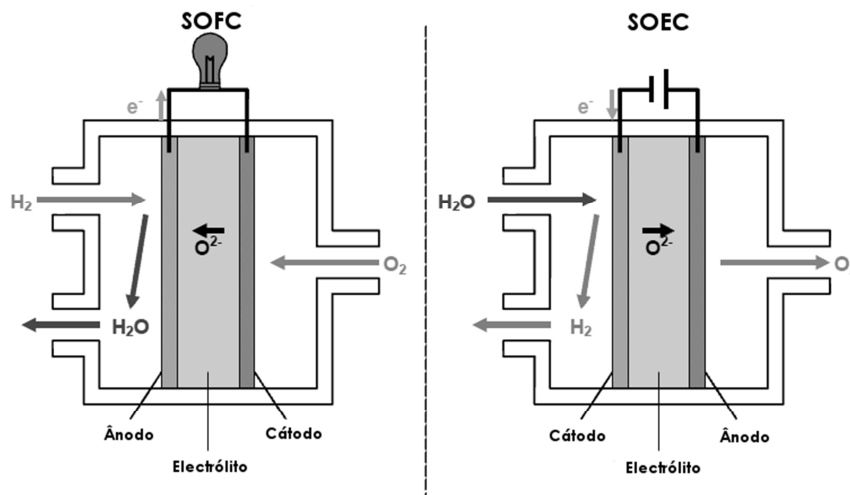
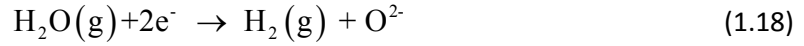


Figura 1.6: Processo de SOFC e SOEC.

Para operar a altas temperaturas, o electrólito é um material condutor cerâmico, que normalmente é a zircónia estabilizada com ítria (YSZ). Este material encontra-se no

estado sólido e é conhecido pela grande capacidade de transportar iões de oxigénio entre os eléctrodos [22]. Para produzir hidrogénio o vapor de água entra no lado do cátodo e é dissociado por electrões, provenientes de energia eléctrica fornecida externamente, sobre a superfície do cátodo de acordo com a seguinte reacção:



Um átomo de oxigénio é libertado da molécula de H_2O e capta dois electrões do cátodo para formar um ião de oxigénio. O ião de oxigénio é transportado através do electrólito por via de lacunas de oxigénio na estrutura cristalina do electrólito. Na interface ânodo-electrólito, o ião de oxigénio transfere a carga para o ânodo, combinando-se com outro átomo de oxigénio para formar gás de oxigénio. A reacção no ânodo é a seguinte:



Os restantes iões de hidrogénio no cátodo combinam-se com os electrões para formar hidrogénio.

1.4.1 Termodinâmica da electrólise

A formação ou divisão da água (fase líquida ou gasosa) dá-se de acordo com a seguinte reacção:



A variação de energia do processo é dada por:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.21)$$

onde, ΔH é a variação de entalpia, T é a temperatura absoluta, ΔS é a variação da entropia na reacção e ΔG é a variação da energia livre de *Gibbs*. A energia livre de *Gibbs* é o trabalho mínimo necessário para o processo de electrólise da água. O termo $T\Delta S$ pode ser visto como a quantidade de energia térmica necessária para dividir a água com o mínimo de energia eléctrica. Como a electrólise da água é cada vez mais endotérmica com o aumento da temperatura, a procura de electricidade é cada vez

menor, se a formação de hidrogénio ocorrer a altas temperaturas (600-1000 °C) como ilustrado na Figura 1.7.

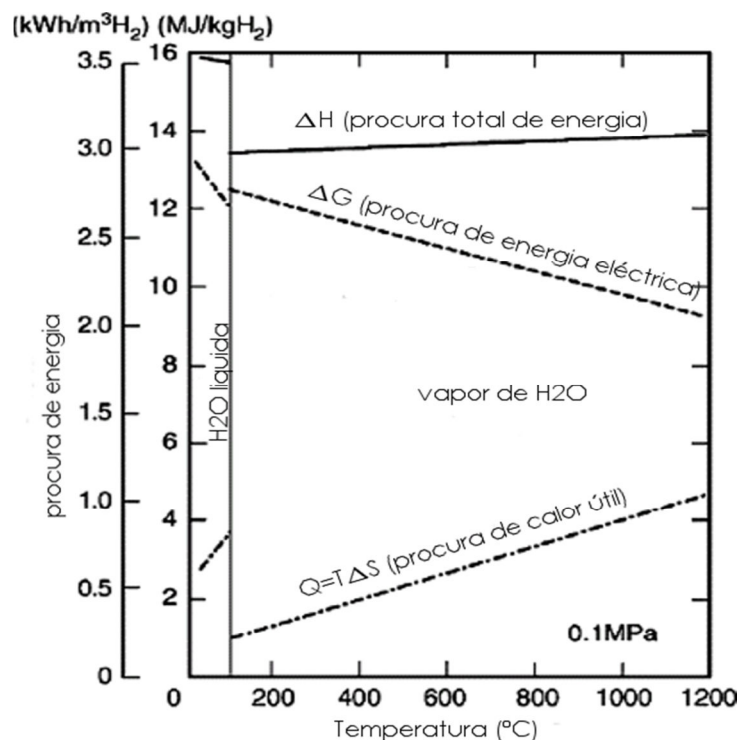
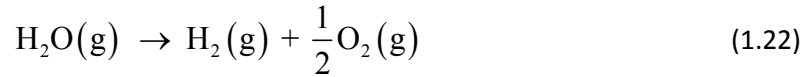


Figura 1.7: Termodinâmica da electrólise [16].

A necessidade de energia eléctrica é reduzida porque o calor dissipado pelo efeito de joule na célula de electrólise é utilizado no processo de separação da água (vapor) a alta temperatura. Se existir calor disponível a partir de fontes renováveis, como o calor da energia geotérmica, de origem solar ou eólica, isso irá reduzir ainda mais a procura de energia eléctrica para a produção de hidrogénio por electrólise de vapor. Todas as fontes de calor com temperaturas superiores a 100 °C (ponto de ebulição da água) são extremamente benéficas pois a energia eléctrica para subida do vapor será conservada. A procura total de energia, ΔH , é menor na fase de vapor do que na fase líquida. A procura mínima de energia eléctrica, ΔG , diminui com o aumento da temperatura de electrólise. Na fase de separação é fornecida energia térmica ao invés de energia eléctrica, tendo assim uma maior eficiência eléctrica [23].

1.4.2 Equação de Nernst

A reacção geral da electrólise de vapor num electrolisador de óxido sólido é dada por:



A variação da energia livre de *Gibbs*, ΔG , para esta reacção é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.23)$$

onde ΔG° é a variação da energia livre de *Gibbs* nas condições normais de pressão e temperatura ($p=1 \text{ atm}$; $T=298.15 \text{ K}$), T é a temperatura em *Kelvin*, R é a constante dos gases ($8.3147 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$), P_{O_2} , P_{H_2} e $P_{\text{H}_2\text{O}}$ são as pressões parciais de oxigénio, hidrogénio e água, respectivamente.

A relação entre a variação da energia livre de *Gibbs*, ΔG , e a tensão da electrólise, E , na célula é dada pela seguinte equação:

$$E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (1.24)$$

onde, F é a constante de *Faraday* (96.487 C/mol) e n é o número de electrões envolvidos na reacção, no caso da electrólise de vapor $n = 2$.

A tensão eléctrica ideal em circuito aberto é a tensão reversível, E° , assumindo que não há perdas no sistema, e é similar a variação da energia livre de *Gibbs* nas condições normais, ΔG° , sendo assim fica:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (1.25)$$

A equação (1.23) pode ser reescrita usando as equações (1.24) e (1.25), tem-se assim:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (1.26)$$

As equações como a (1.26) que dão um potencial em termos de actividade dos produtos e reagentes ou pressões parciais são conhecidas como equações de Nernst, e o potencial calculado é chamado potencial de Nernst. O potencial de Nernst, também conhecido por tensão de circuito aberto (OCV), é a tensão reversível da célula que

existe a uma dada temperatura e pressão parcial. A tensão de circuito aberto é produzida pela diferença de pressão parcial de oxigénio de um lado da célula para o outro. A tensão de circuito aberto depende da temperatura, da concentração de gás do rácio H_2/H_2O no cátodo e a pressão parcial de oxigénio no ânodo [24], [25].

1.4.3 Tensão termoneutra (*thermo neutral voltage*)

Partindo da equação (1.21) e da equação (1.24), tem-se uma nova expressão para a tensão da electrólise:

$$E = \frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \quad (1.27)$$

Uma vez que ΔH^0 e ΔS^0 são positivos na reacção na equação (1.20) e quase independente de T , vê-se que E diminui com o aumento da temperatura.

O hidrogénio é formado no eléctrodo negativo, sempre que a diferença de potencial, V , maior do que E , é aplicada nos eléctrodos da célula e o fornecimento de vapor ao eléctrodo negativo é contínuo. A procura de energia eléctrica é dada em kWh/m^3H_2 , como mostra a Figura 1.7. A energia eléctrica é determinada por $-IV$, uma vez que a corrente, I , é negativa no modo de electrólise e positiva no modo de célula de combustível [26].

A passagem de corrente irá gerar calor no interior da célula devido à resistência interna da célula (*internal area specific resistance - ASR*), sendo igual a $E - V$. Se uma tensão igual a $\Delta H/nF$ é aplicada nos eléctrodos, o calor por efeito de Joule fornecido à célula por unidade de tempo é dado por:

$$(E - V)I = \left(\frac{\Delta G}{nF} - \frac{\Delta H}{nF} \right) I = - \left(\frac{T\Delta S}{nF} \right) I \quad (1.28)$$

Este é exactamente o calor eliminado por unidade de tempo pelo processo de electrólise de vapor. Por esta razão $\Delta H/nF$ é chamada tensão termoneutra E_m .

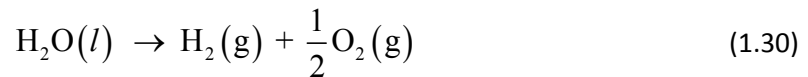
A resistência interna, (ASR), da célula de electrólise diminui rapidamente com temperatura de acordo com a expressão de *Arrhenius* [27], além disso tem-se:

$$(E - V) = i \cdot ASR \quad (1.29)$$

onde, i é a densidade de corrente, uma vez que tanto ASR e ΔG (e assim E) diminuem com a temperatura, i aumenta significativamente com a temperatura, quando a tensão da célula é mantida a E_m . Como a área específica de produção de hidrogénio é proporcional a i espera-se que o aumento da temperatura da célula diminua o preço de produção de hidrogénio [22].

A tensão ideal da célula é, no caso de apenas ser fornecida energia eléctrica (sem fonte externa de calor), próximo do valor da tensão termoneutra, E_m . Se a tensão da célula aumenta acima do valor da tensão termoneutra, é produzido excesso de calor. Devido às perdas de calor para o meio e no permutador de calor, nFV deve ser ligeiramente superior a ΔH .

$E_m = \Delta H_{25^\circ C}^\circ / nF = 1.48 \text{ V}$ é a tensão necessária na célula para a reacção seguinte:



Esta é a tensão necessária na célula se a água está no estado líquido à temperatura ambiente no início da reacção.

Se está disponível vapor ou uma fonte de calor com temperaturas acima do ponto de ebulição da água (100°C), a energia necessária para atingir a temperatura de evaporação da água é menor e tensão de funcionamento pode ser reduzida para:

$$\frac{\Delta H_{25^\circ C}^\circ - \Delta H_{evap}}{nF} = 1.29 \text{ V} \quad (1.31)$$

onde, ΔH_{evap} é a entalpia de evaporação da água a 0.1 Mpa. A optimização económica da tensão da célula tem que ter em conta a perda térmica do electrolisador para o meio que o rodeia, a velocidade da degradação da célula em função da célula sobretensão ($E - V$) [26].

1.4.4 Eficiência da electrólise

A eficiência da célula de electrólise pode ser estimada a partir da tensão aplicada, da corrente aplicada da taxa de produção de hidrogénio. A eficiência de Faraday, ε_f , é a

razão entre energia eléctrica teórica necessária para a electrólise e a energia pratica aplicada na célula. A eficiência de Faraday é dada pela seguinte expressão [24] [28]:

$$\varepsilon_f = \frac{2F(E - \eta)Q}{IE} \quad (1.32)$$

onde, E , é a tensão aplicada, η , é a sobretensão da célula, Q , é a taxa de produção de hidrogénio em mol/s , e I é a corrente.

A eficiência energética, ε_e , é a razão entre o teor energético do hidrogénio produzido e a tensão aplicada. O teor energético do hidrogénio pode ser aproximado usando o calor de combustão do hidrogénio com o valor do poder calorífico para a reacção da electrólise (1.22).

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta H_c Q}{IE} \quad (1.33)$$

Note-se que as taxas de produção de hidrogénio para ambas as expressões de eficiência estão em cm^3/min , portanto, o valor deve ser dividido pelo volume padrão de um mol de um gás ideal à temperatura ambiente, que é de $26litros/mol$ [24], [28].

Capítulo II

Este segundo capítulo trata os conceitos e fundamentos relacionados com a termodinâmica e as ferramentas importantes para a devida compreensão do que acontece na geração de vapor. São também apresentadas as propriedades físicas fundamentais da água e do vapor.

2 Água e vapor

Os conceitos importantes sobre as propriedades físicas da água e as noções fundamentais de termodinâmica e transferência de calor, são úteis para a compreensão dos fenômenos que acontecem na geração de vapor. Compreender como funcionam os processos físicos que ocorrem nas caldeiras constitui o primeiro passo para uma operação eficiente e segura. As caldeiras, condensadores, evaporadores e outros equipamentos que operam com fluidos em constante mudança de estado. Podem ocorrer processos de aquecimento, vaporização, condensação. Por esse motivo, a perfeita compreensão desses fenômenos é importante para o estudo destes equipamentos.

2.1 Propriedades físicas da água

As propriedades físicas - densidade, volume específico e peso específico - são conceitos úteis para relacionar volumes e massas de substâncias, especialmente água, vapor e gases, no caso de caldeiras.

Densidade (ρ) - Quantidade de massa que ocupa uma unidade de volume.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [kg/m^3] \quad (2.1)$$

Volume específico (v) - Volume ocupado pela unidade de massa. Pode ser dado pelo inverso da densidade.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad [m^3/kg] \quad (2.2)$$

Peso específico (γ) - Relação entre o peso e o volume de uma substância. Pode ser dado pelo produto da densidade e pela aceleração da gravidade (g).

$$\gamma = \frac{F_p}{V} = \rho \cdot g \quad [kg/s^2.m^2] \quad (2.3)$$

2.1.1 Temperatura

Para contornar esse facto, a temperatura de um corpo é determinada em função de algumas propriedades físicas que se alteram com as mudanças de temperatura. Por exemplo, alguns metais variam sua condutividade eléctrica com variação da temperatura, outros materiais apresentam coeficientes de dilatação volumétrica relacionados com a variação da temperatura. A temperatura de uma substância está intimamente ligada ao estado de vibração de suas moléculas, chamado de agitação térmica e que tem uma relação directamente proporcional com a temperatura do corpo.

2.1.2 Pressão

A pressão de um líquido sobre uma superfície é a força normal que este líquido exerce por unidade de área dessa superfície:

$$P = \frac{F}{S} \quad [Pa] = [N/m^2] \quad (2.4)$$

A pressão é usualmente apresentada de duas formas: absoluta e relativa. A pressão absoluta (P), é a pressão à temperatura de zero absoluto. A denominada pressão relativa, ou manométrica, refere-se à pressão atmosférica no local da medição (P_{atm}), exercida pela coluna de ar existente na atmosfera, depende da altitude do local. A pressão manométrica, medida pelos manómetros, pode ser positiva (acima da pressão atmosférica) ou negativa (abaixo da pressão atmosférica) [29].

A Figura 2.1 mostra as relações entre a pressão absoluta (medida com relação ao vácuo ou zero absoluto) e a pressão manométrica (medida com relação à pressão atmosférica).

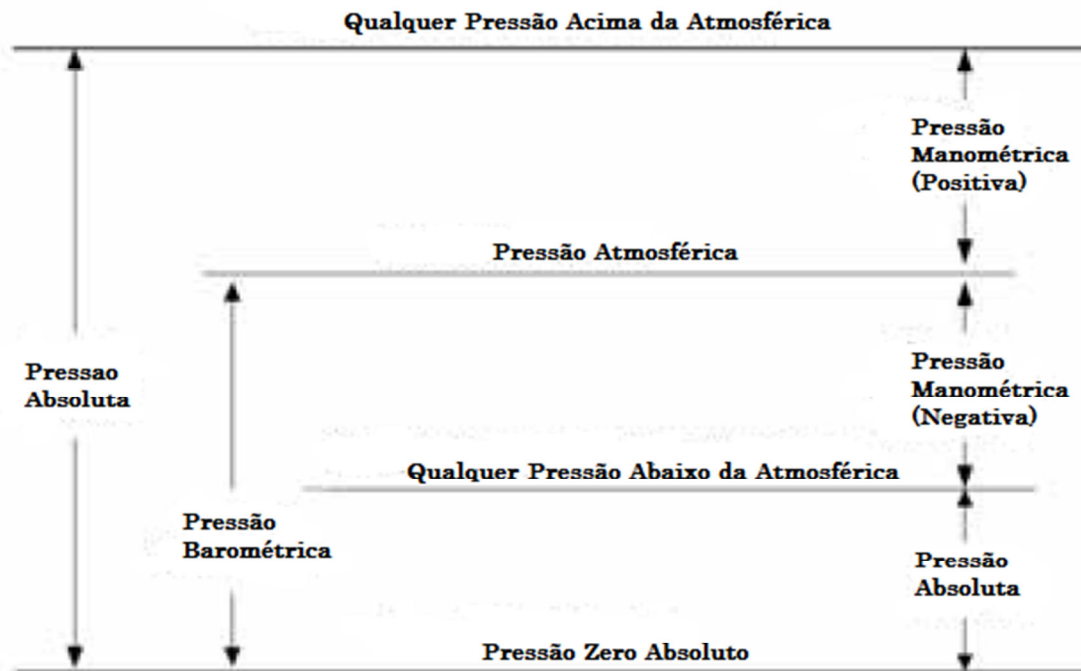


Figura 2.1: Escala de referências para medidas de pressão.

2.1.3 Calor e trabalho

O calor pode ser definido como a energia térmica que flui devido apenas à diferença de temperatura. O trabalho corresponde a qualquer variação de energia mecânica que possa ser associada à elevação de um peso. O trabalho e o calor são formas de fluxos energéticos e são medidos pelas mesmas unidades. A energia é expressa no Sistema Internacional (SI) pelo Joule (J) em que $1J = 1N.m$.

Quando um corpo ganha ou perde calor, em geral, muda o estado de agitação térmica das suas moléculas; conseqüentemente, a temperatura do mesmo varia. À quantidade de calor recebida ou cedida por um corpo quando sofre variação de temperatura durante a troca de calor dá-se o nome de calor sensível, a qual, depende da sua massa, da variação da temperatura e da natureza do material que o constitui, de acordo com a equação (2.5)

$$Q = m.c.\Delta T \quad [kJ] \quad (2.5)$$

em que, Q é o calor sensível recebido ou cedido [kJ], m é a massa do corpo [kg], c é o calor específico [$kJ/kg.K$] e ΔT é a variação da temperatura [K].

O calor específico (c) é uma característica dos materiais e varia de acordo com as condições do processo de aquecimento. Por exemplo, para uma dada variação de temperatura, aquecer um corpo a pressão constante requer mais calor do que em um processo a volume constante.

O calor latente (L) de mudança de estado de uma substância é a quantidade de calor (Q) que a substância recebe ou cede, por unidade de massa (m), durante a transformação sem variar a temperatura.

$$L = \frac{Q}{m} \quad [\text{kJ/kg}] \quad (2.6)$$

A constante de proporcionalidade, denominado calor latente, depende da substância e da mudança de estado que esta sofre. A Tabela 2.1 apresenta valores do calor latente de fusão e vaporização da água, além da densidade e calor específico.

Tabela 2.1: Propriedades da água [30].

Água	
Densidade [kg/m^3]	1000
Calor específico médio (0 a 100°C) [$\text{kJ}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$]	4,18
Ponto de fusão [$^\circ\text{C}$]	0
Calor de fusão [kJ/kg]	334.4
Ponto de ebulição [$^\circ\text{C}$]	100
Calor de ebulição [kJ/kg]	2090-2720

2.2 Sistema termodinâmico

O sistema termodinâmico consiste numa quantidade de matéria ou região para a qual a nossa atenção está voltada, definido em função do que se pretende analisar. Tudo que se situa fora do sistema termodinâmico é chamado meio ou vizinhança. O sistema termodinâmico é demarcado por uma fronteira, que pode ser móvel ou fixa, bem como real ou imaginária. Os sistemas termodinâmicos podem ser:

- Sistemas fechados - Não há fluxo de massa nas fronteiras que os definem.
- Sistemas abertos - Há fluxo de massa na fronteira que define os sistemas.

A água de uma caldeira fechada, em aquecimento, sem entrada de água nem saída de vapor é um sistema termodinâmico fechado, pois não há fluxo de massa nas fronteiras do sistema, embora haja fluxo de calor para a água. Já uma caldeira com uma válvula aberta em que circula água ou vapor corresponde a um sistema termodinâmico aberto, porque existe massa (água, vapor) a circular nas fronteiras do sistema [31].

2.2.1 Mudança de estado de um sistema termodinâmico

Quando qualquer propriedade do sistema é alterada, por exemplo, a pressão, a temperatura, a massa ou o volume, afirma-se que houve uma mudança de estado no sistema termodinâmico. A seguir apresentam-se os principais tipos de processos de interesse:

- Processo isobárico (pressão constante);
- Processo isotérmico (temperatura constante);
- Processo isocórico (volume constante);
- Processo adiabático (sem transferência de calor).

Quando um sistema (substância), num dado estado inicial, passa por um certo número de mudanças de estados ou processos e finalmente retorna ao estado inicial, ele executa um ciclo termodinâmico [31].

2.2.2 Princípio de conservação da massa

O princípio de conservação de massa para um sistema aberto assegura que a diferença entre a massa que entra e a massa que sai desse volume deve corresponder exactamente à variação de massa no interior do sistema aberto. Naturalmente que quando não há variação na quantidade de massa num sistema aberto a massa que entra deve ser igual à massa que sai desse volume.

A expressão (2.7) é uma contabilidade dos fluxos de massa e indica que a variação de massa dentro do sistema aberto durante o intervalo de tempo Δt é igual à quantidade de massa que entra menos a quantidade de massa que sai do sistema.

$$\frac{\Delta m_{VC}}{\Delta t} = \sum_e \dot{m}_e - \sum_s \dot{m}_s \quad (2.7)$$

Nesta expressão, \dot{m}_e e \dot{m}_s correspondem às razões mássicas na entrada e saída, respectivamente, e Δm_{VC} corresponde à variação da quantidade de massa no sistema aberto.

Para um sistema aberto em regime permanente, isto é, quando existe escoamento, mas sem qualquer variação no tempo, não ocorrem variações de massa no interior do sistema. Nestas condições, a soma da massa que entra é igual à soma da massa que sai (equação (2.8)).

$$\sum_e \dot{m}_e = \sum_s \dot{m}_s \quad (2.8)$$

Esta expressão é útil para estimar o fluxo de vapor numa caldeira, baseando-se na medição do fluxo de água de alimentação, quando não houver variação do nível de água, isto é, sempre que a caldeira não variar a quantidade de massa interna [32].

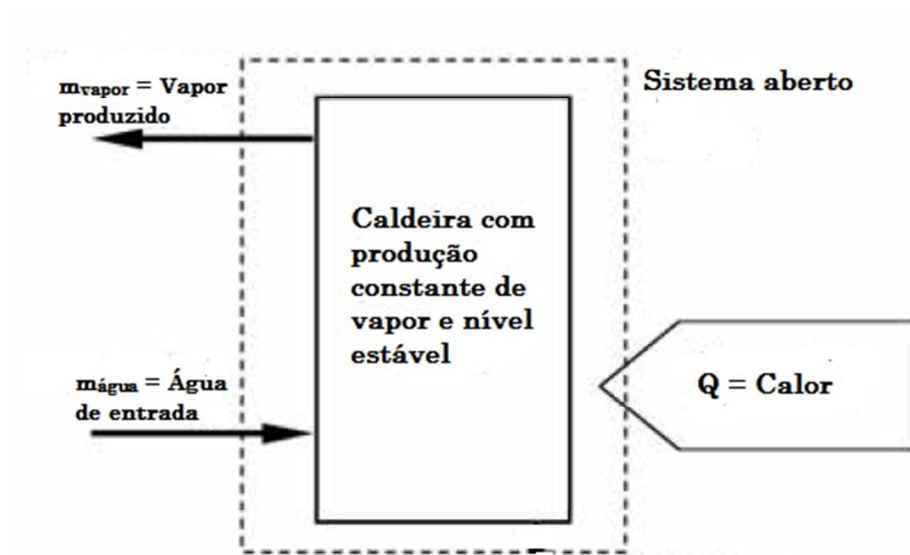


Figura 2.2: Esquema de uma caldeira.

2.2.3 Equilíbrio de fases vapor-líquida-sólida da água

Suponha-se um sistema formado por um cilindro, um êmbolo e uma certa massa de água no estado líquido, em que pressão é mantida constante, por meio de pesos, a 1 atm e a temperatura inicial é de 25°C . Se for transferindo calor para esse sistema, a temperatura da água aumenta sensivelmente e o volume específico varia muito pouco. No instante que a temperatura atingir 100°C inicia-se a mudança de fase [31].

A temperatura na qual se dá a vaporização, para uma determinada pressão, é chamada de temperatura de saturação. Do mesmo modo, a pressão relacionada com uma certa temperatura de saturação é denominada de pressão de saturação. Por exemplo, para a água, a temperatura de saturação a uma pressão de 1 atm é de 100°C .

Quando a substância existe na fase líquida à temperatura e pressão de saturação, ela é chamada de líquido saturado. Caso a temperatura seja mais baixa que a temperatura correspondente à saturação, a substância é denominada por líquido comprimido. Se uma substância existir na fase líquida e vapor, na temperatura e pressão de saturação, pode-se definir como estado de saturação.

Uma substância é denominada de vapor saturado seco se está presente somente como vapor na condição de saturação e o seu estado de saturação é de 100%. Caso esse vapor esteja numa temperatura acima da saturação, recebe o nome de vapor sobreaquecido. Para os vapores sobreaquecidos não há uma relação entre a pressão e a temperatura, e as duas variáveis são independentes entre si [29].

Considerando-se novamente o sistema com o cilindro, o êmbolo e a água, pode fazer-se a experiência anterior para várias pressões diferentes, alterando os valores dos pesos sobre o êmbolo. O aspecto típico dos resultados obtidos num diagrama de Pressão vs Volume é mostrado na

Figura 2.3.

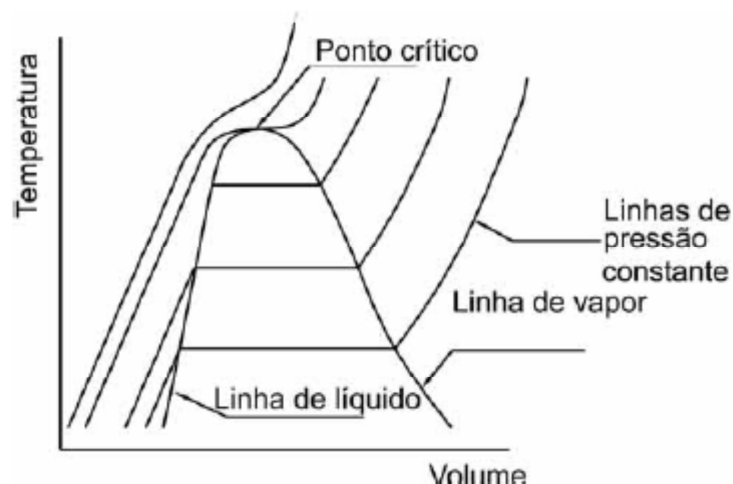


Figura 2.3: Diagrama P vs V sem escala

Neste gráfico, pode observar-se que entre as linhas de líquido e de vapor as curvas correspondentes à pressão constante são horizontais, isto é, dentro dessa região as temperaturas e as pressões são invariáveis. Observa-se também que à esquerda da

linha de líquido não existe vapor e que à direita da linha de vapor não pode haver a presença de líquido.

Um ponto notável do diagrama anterior é aquele em que a linha de líquido se encontra com a linha de vapor. Esse ponto é denominado de ponto crítico. Nele os estados de líquido e de vapor são idênticos. A esse ponto correspondem a temperatura, pressão e volume crítico. Em temperaturas acima da temperatura crítica não existem duas fases presentes, e a substância recebe o nome de fluido. Os valores para o ponto crítico da água estão representados na Tabela 2.2

Tabela 2.2: Valores do ponto crítico da água.

	Valor	Unidades
Temperatura crítica	374,14	$^{\circ}C$
Pressão crítica	220,92	<i>bar</i>
Volume crítico	0,003155	m^3/kg

Na Figura 2.4 está representado um diagrama pressão vs temperatura, onde é possível verificar que ao longo da linha de sublimação as fases sólida e de vapor estão em equilíbrio e, que ao longo da linha de fusão estão em equilíbrio as fases sólida e líquida. Na linha de vaporização estão presentes as fases líquida e vapor. Existe apenas um único ponto em que as três fases coexistem em equilíbrio: é o ponto triplo. A linha de vaporização termina no ponto crítico, porque não há mudança distinta da fase líquida para a de vapor acima desse ponto [29].

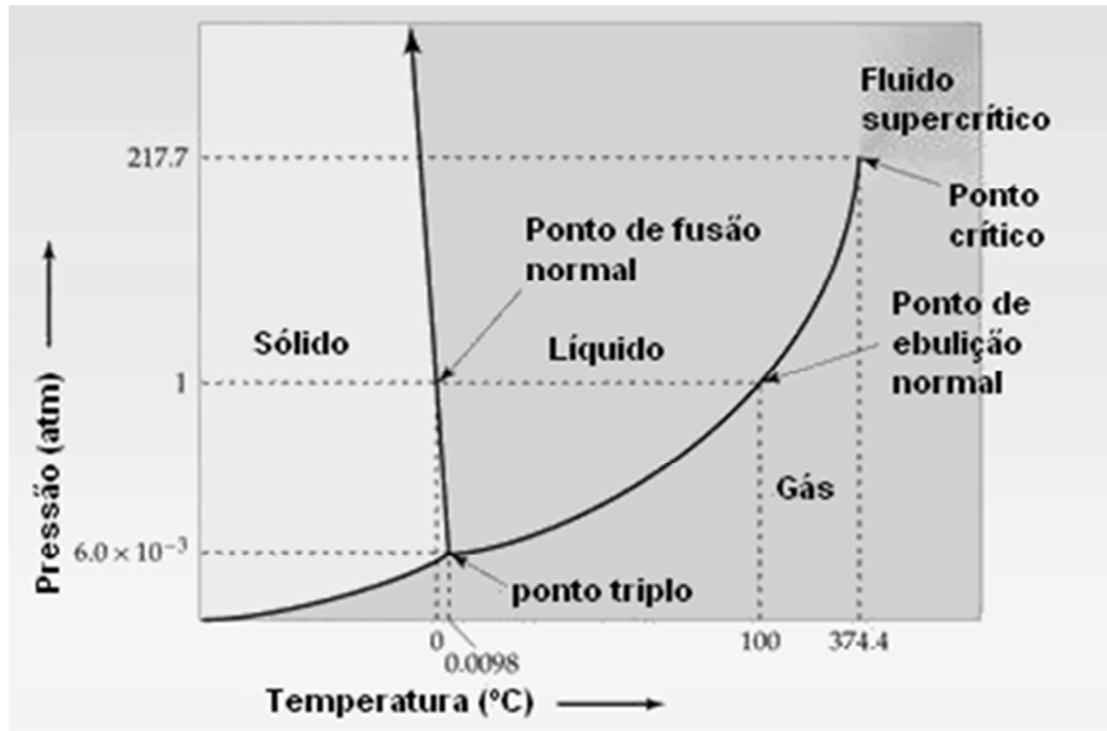


Figura 2.4: Diagrama P vs T da água.

Capítulo III

No Capítulo III, é apresentado o projecto do gerador de vapor, o seu dimensionamento, a selecção dos materiais e dos equipamentos necessários para a produção de um fluxo de vapor. São estudadas várias soluções mecânicas e a aplicação de diversos materiais. Ainda neste capítulo, é explicado o princípio de funcionamento do controlo da temperatura e o software que foi desenvolvido para monitorizar, controlar e efectuar o registo de dados.

3 Projecto

Como foi mencionado nos subcapítulos 1.3.2 e 1.4 os métodos de electrólise baseados tanto em alta como em baixa temperatura requerem condições de humidade alta para operar. Este trabalho visa projectar e construir um adequado sistema de geração de vapor de água. O projecto do gerador de vapor, teve como condição inicial a obtenção de um fluxo uniforme de 50ml/min de vapor de água e a capacidade de trabalho com temperaturas até 120°C e pressões até 2bar. O projecto foi planeado em função do processo a utilizar, do tamanho do equipamento, montagem e desmontagem fácil dos equipamentos, utilização laboratorial e facilidade de limpeza e manutenção, da maquinabilidade dos materiais e orçamento de 300€ para aquisição de equipamento. Tudo isto condicionou a escolha dos materiais e componentes a aplicar neste projecto. A correcta escolha destes foi fundamental para garantir um bom desempenho e para otimizar os custos do equipamento.

3.1 Sistema de humificação externa

Durante a humificação externa, os gases podem ser humidificados de duas maneiras diferentes: i) humificação por “bolha”, ii) injeção de vapor [21]. Em seguida é apresentada uma breve descrição destes dois sistemas destacando as vantagens e desvantagens.

3.1.1 Sistema humificação por bolha

Uma técnica muito corrente e referida por humidificador por bolhas envolve gases reagentes borbulhantes inseridos num recipiente com água aquecida, para que as moléculas de água sejam levadas para cima com os gases reagentes. Uma fonte de energia é providenciada para facilitar a evaporação da água dentro das bolhas de gás ou do caudal de gás que passa pelo recipiente. Este método de humificação tem a vantagem de ser muito simples e pouco dispendioso. Mas o grau de humificação é altamente dependente da altura da coluna de água onde passam as bolhas do gás, o tamanho das bolhas do gás (e consequentemente a área de superfície das bolhas em contacto com a água) e a temperatura da água. Ainda mais, a evaporação da água abaixo da temperatura do ponto de orvalho é normalmente relativamente lenta. Então dependendo do caudal, erros podem ocorrer. Por exemplo, quando o fluxo dos gases através do sistema for lento, a área total das bolhas de gás é grande, e a evaporação da água dentro do gás aproxima-se da saturação. Mas quando o fluxo é elevado o tamanho das bolhas de gás também pode ser grande havendo então tempo insuficiente para a evaporação adequada e a humificação está proporcionalmente ligada a saturação (a decrescer). O controlo adequado da humidade relativa com este equipamento é então muito difícil.



Figura 3.1: Típico sistema por bolha.

3.1.2 Sistema de injeção de vapor

O sistema de injeção de vapor consiste num controlador de fluxo líquido, um controlador de massa (MFC) para ajustar o transporte de gás de fluxo e um mecanismo que permita o controlo de temperatura de mistura e evaporação. Com esta

técnica a água é injectada para um elemento quente, tal como uma resistência eléctrica, para evaporar água para dentro de um compartimento. O gás é bombeado para dentro deste compartimento para mistura com o vapor de água criando uma mistura entre os dois. A quantidade de água injectada para o elemento quente é calculada e controlada de modo a cumprir com os requisitos de humidade.

A temperatura da mistura de saída é controlada, controlando a temperatura do elemento quente. Mas este factor representa uma desvantagem desta técnica em que o elemento quente tem que usar um mínimo de energia para atingir uma temperatura suficientemente alta para evaporar a água instantaneamente. Esta temperatura é normalmente muito maior que a temperatura de mistura pretendida. Também é difícil mudar rapidamente esta temperatura do elemento quente quando o fluxo de gás ou água mudam sendo então muito difícil ter um controlo perfeito da temperatura de mistura água-gás, é muito provável que a temperatura de mistura esteja sobreaquecida.

Até a temperatura de mistura pode ser adequadamente controlada, o rácio de fluxo e o alcance da temperatura é limitada devido ao controlo simultâneo de dois parâmetros, a temperatura da mistura vapor-gás e a temperatura do elemento de aquecimento, num circuito de controlo com uma só variável. Esta técnica é muito dispendiosa, o equipamento na Figura 3.2 custa aproximadamente 12.500€ da Bronkhorst® [33].



Figura 3.2: Sistema de injeção de vapor da Bronkhorst®.

3.2 Projecto do gerador de vapor

O método de funcionamento escolhido do gerador de vapor é baseado numa versão modificada (muito mais barata) do sistema injector de vapor acima descrito, muito semelhante ao vapor criado por uma máquina de café, ou seja, a água entra numa caldeira aonde é aquecida por uma resistência eléctrica até se formar vapor. A caldeira tem acoplados vários componentes, são eles, uma resistência eléctrica, um manómetro, uma válvula de segurança, um termopar, uma entrada de água, um sensor de nível de água e uma saída do vapor. O fluxo de vapor produzido e a pressão são controlados principalmente pela energia do elemento de aquecimento e a temperatura da água. A precisão do controlo da humidade relativa pode ser atingido num passo consequente misturando o controlo do fluxo de vapor formado com o fluxo de gás portador.

3.3 Escolha e dimensionamento de equipamento

3.3.1 Caldeira

Foi idealizada uma caldeira com a geometria cilíndrica que possuisse uma abertura superior. No sentido de minimizar custos, pensou-se em recorrer a uma panela de pressão usada em liga de alumínio 3003 com uma espessura de 3 mm, tendo um diâmetro de 220 mm por 210 mm de altura e adaptá-la às características pretendidas.

Tabela 3.1: Propriedades mecânicas da liga de alumínio.[34]

Liga de alumínio 3003	
Módulo de Young:	71 GPa
Coefficiente de Poisson:	0,33
Densidade:	2710 Kg/m ³
Expansão térmica:	23,2x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Tensão de cedência:	125 MPa

A sua aplicabilidade foi verificada através de um cálculo estrutural pelo método dos elementos finitos. Para efectuar a simulação, foi utilizado o software CATIA. A malha foi gerada automaticamente pelo programa com 66942 elementos e 19979 nós. De modo a simular o processo, foi imposta como condições fronteira, uma pressão no

interior da caldeira e uma temperatura. A pressão imposta foi de 300000 Pa (3bar), esta é a pressão máxima que poderá estar sujeita a caldeira. A temperatura imposta foi de 120°C. Na Figura 3.3 é apresentado o campo de tensões equivalentes de Von Mises.

Nas condições de trabalho, o material fica submetido a uma tensão máxima de 38 MPa que esta aquém da tensão de cedência da liga de alumínio 3003 (125 MPa)

Na Figura 3.4 são apresentados os deslocamentos que a caldeira sofre com a pressão aplicada nas suas paredes. É possível observar, através da análise feita, que as paredes da câmara sofrem uma deformação máxima de 0,407 mm, o que não é significativo.

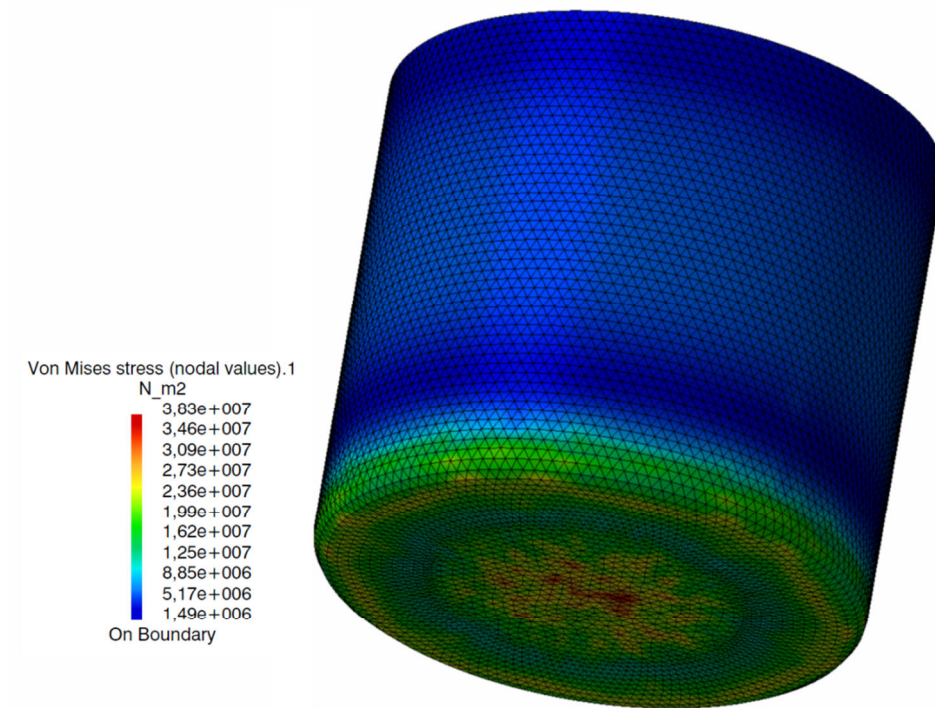


Figura 3.3: Campo de tensões equivalentes de Von Misses (unidades em Pa).

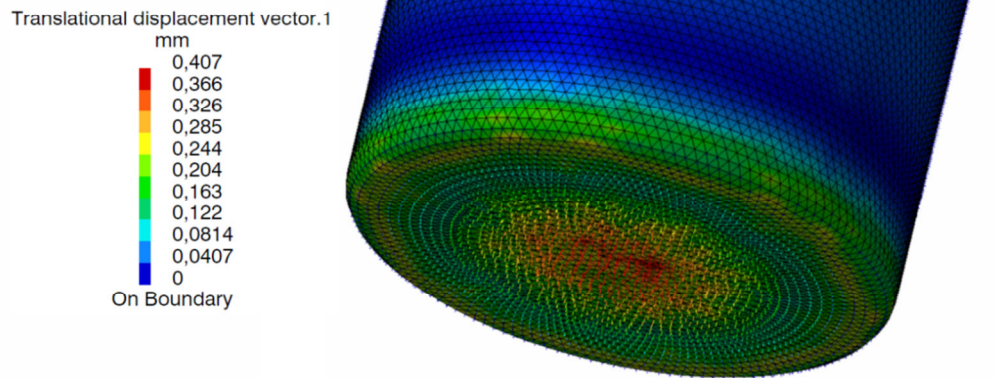


Figura 3.4: Análise dos deslocamentos na caldeira (unidades em mm).

3.3.2 Resistência eléctrica

A resistência eléctrica é o componente fundamental no gerador de vapor, uma vez que é a resistência eléctrica que vai fornecer energia à água para aquecer. A selecção da resistência eléctrica foi feita considerando os seguintes requisitos: i) aquecimento de água por imersão; ii) potência eléctrica para aquecer a água de 20°C a 100°C que está no interior da caldeira num dado espaço de tempo (cerca de 30 minutos); iii) robustez para trabalhar continuamente durante longos períodos de tempo;

Recorrendo ao subcapítulo “calor e trabalho” do capítulo anterior calculou-se a energia (calor) necessária para aumentar a temperatura da água de 20°C (temperatura ambiente) para 100°C (temperatura de ebulição)

$$Q = m.c.\Delta T \Rightarrow m = 5\text{kg}; c = 4186\text{J/kg}^\circ\text{C}; \Delta T = (100 - 20)$$

$$\Leftrightarrow Q = 5 \times 4186 \times (100 - 20)$$

$$\Leftrightarrow Q = 1674400\text{J}$$

Enquanto que a energia se refere à realização de um trabalho, a potência refere-se ao tempo gasto para realizar este trabalho.

$$Potência = \frac{Q}{tempo} \Rightarrow tempo = 30 \text{ min} = 1800s$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{1674400}{1800}$$

$$\Leftrightarrow P = 930 \text{ Watts}$$

ou seja, num sistema sem perdas, é necessário uma resistência eléctrica de 930 watts para aquecer 5 litros de água de 20 a 100°C em 30 minutos. Como vai haver perdas térmicas vai-se acrescentar cerca de 20% ao resultado obtido, e sendo assim, a potência da resistência eléctrica é cerca de 1200 W.



Figura 3.5: Resistência eléctrica.

A escolha recaiu sobre uma resistência eléctrica que habitualmente é usada em máquinas de café industriais, pelo que possui a capacidade para trabalhar continuamente durante longos períodos de tempo. A resistência eléctrica é em tubo de cobre de 8mm com cerca de 100 mm de altura, com um dispositivo de fixação composto por uma bucha rosqueada, uma porca e um o-ring em cada extremidade.

3.3.3 Termopar

Para a medição de temperatura, existem vários tipos de sensores: i) termopares, ii) termo-resistências, iii) termómetros, iv) pirómetros, v) termístor. A sua aplicação depende da gama de temperatura que se pretende medir, do tempo de resposta e da resolução.

Na Tabela 3.2, é apresentada a comparação entre diferentes sensores de medição de temperatura.

Tabela 3.2: Comparação entre sensores de temperatura [35].

	Termopar	Termo-resistência	Termístor	Pirómetro
Exactidão	Baixa	Alta	Baixa	Baixa
Gama de temperatura	-250 a 2600 °C	-200 a 850 °C	-200 a 850 °C	-50 a 3000 °C
Estabilidade	Razoável	Boa	Boa	Boa
Vibração	Muito resistente	Pouco Resistente	Boa	Tolerante
Área de Medida	Ponto único	Ponto único	Ponto único	Várias
Resposta	Rápida	Lenta	Média	Rápida

No grupo dos termopares, existem diversos tipos de sensores para diferentes gamas de medida de temperaturas e aplicações. Na Tabela 3.3, são apresentados os diferentes tipos de termopares e as diferentes gamas de medidas de temperaturas.

Tabela 3.3: Tipos de termopares mais comuns [35] [36]

Sensor	Gama de Temperaturas [°C]	Observação
Termopar tipo K	-180 a +1300	Adequado a atmosferas oxidantes
Termopar tipo J	-180 a +800	Sujeito a oxidação a temperaturas elevadas
Termopar tipo N	-270 a +1300	Para o uso geral, boa resistência ao enxofre

Termopar tipo R	-50 a +1700	Facilmente contaminado
Termopar tipo S	-50 a +1750	Padrão de laboratório, Facilmente contaminado
Termopar tipo B	0 a +1820	Facilmente contaminado
Termopar tipo T	-250 a +400	Excelente comportamento a temperaturas criogénicas
Termopar tipo E	-40 a +900	Não sujeito à corrosão a temperaturas criogénicas

Os sinais eléctricos gerados pelos termopares são de baixa amplitude, pelo que necessitam de ser acondicionados, para ser possível realizar a medição correcta sendo necessário amplificar a diferença de potencial por eles gerado, através do auxílio de componentes electrónicos para níveis de tensão entre os 0 e os 5V [37].

Para o gerador de vapor o sensor de temperatura tem de ter as seguintes características; i) gama de temperatura entre 25 e 130°C; ii) resposta de leitura rápida; iii) poder estar em contacto com a água; iv) sistema de encaixe na caldeira; v) baixo preço. Tendo em conta estas considerações e as características dos diversos sensores de temperatura acima descritos, o sensor de temperatura escolhido foi o termopar do tipo K (Figura 3.6). Mais a frente será explicado como é controlado o termopar e a precisão deste.

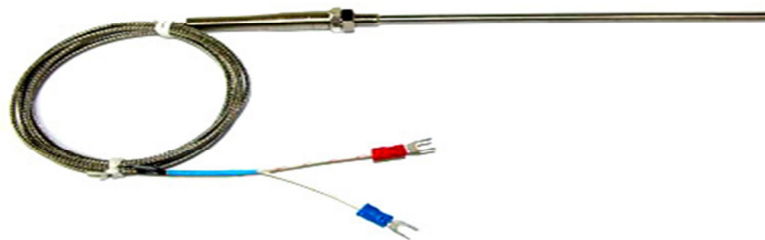


Figura 3.6: Termopar do tipo K.

3.3.4 Manómetro

A escolha do manómetro teve em atenção as condições referentes a aplicação, tais como a temperatura de funcionamento, tipo de gás ou fluido utilizado e a pressão de trabalho. Como a temperatura de funcionamento do sistema é entre 100° a 120°C e o gás ou fluido utilizado é vapor de água e a pressão de trabalho máxima é de 2bar, o manómetro escolhido foi o manómetro radial de 0 a 4bar, 0° a 130°C da marca *Caleffi*. A incerteza de leitura do manómetro é 0,05bar. O dispositivo de fixação é uma bucha roscada de 1/2" [38].



Figura 3.7: Manómetro.

3.3.5 Tubo da entrada de água

A água que vem da bomba de água entra na caldeira através um tubo de aço inoxidável com 12mm de diâmetro e 130mm de comprimento (Figura 3.8). Este tubo foi soldado a um *fitting* de aço inoxidável para melhor fixação na caldeira. A soldadura foi efectuada no lado do *fitting* que tem uma bucha roscada 3/8" que vai apertar na caldeira, no outro lado do *fitting* é encaixado um tubo de plástico que vem da bomba de água.

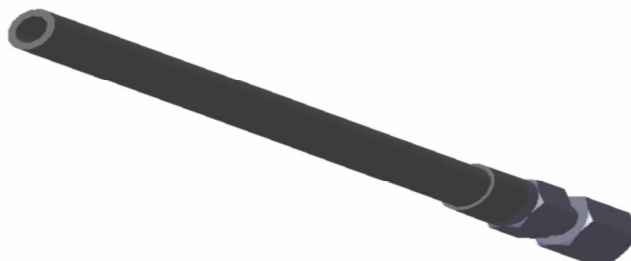


Figura 3.8: Tubo da entrada de água

3.3.6 Válvula de segurança

A válvula de segurança escolhida é ideal para sistemas de água quente e vapor. A válvula de segurança está regulada para 3bar de pressão máxima e opera até 130°C de temperatura [39]. O dispositivo de fixação é uma bucha roscada de 1/2" com porca.



Figura 3.9: Válvula de segurança.

3.3.7 Sensor de nível

O objectivo do sensor de nível é manter constante a quantidade de água dentro da caldeira. O sensor de nível vertical seleccionado (Figura 3.10) é em aço inoxidável, tem uma construção robusta, bom nível de sensibilidade e funcionamento fiável. O sensor de nível pode operar na gama de temperaturas de -30 a 130°C e funcionar também em sistemas sujeitos a pressão até 4bar [40].

As características eléctricas do sensor de nível são: funciona a 220V de tensão, suporta no máximo 1A de corrente e tem potência de 15 W. O sensor de nível funciona como interruptor ON/OFF da bomba de água e está normalmente aberto. Como o sensor de nível tem como intensidade de corrente máxima 1A este não pode estar ligado directamente a corrente eléctrica. Assim, é necessário um pequeno circuito de potência constituído por um relé o qual é accionado pelo micro controlador respeitando a leitura do estado do sensor.



Figura 3.10: Sensor de nível.

Foi fabricado uma extensão de 80mm de comprimento em varão roscado M16 de aço inox, com um furo vazante de 5mm e numa das extremidades tem um furo roscado M10 de 15mm de profundidade aonde o sensor de nível vai ser fixado (Figura 3.11) de forma a aumentar o comprimento do sensor de nível.

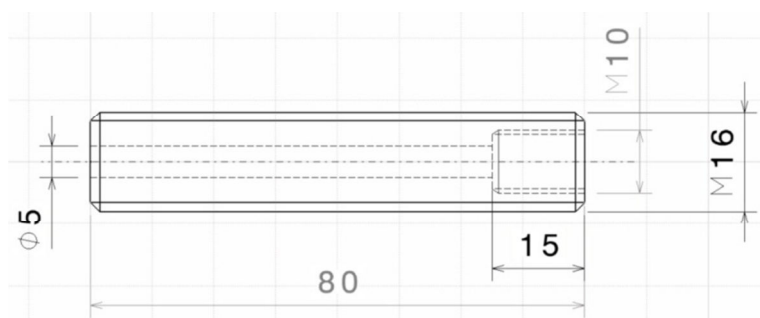


Figura 3.11: Desenho técnico da extensão para o sensor de nível.

3.3.8 Bomba de água

Para fornecer água a caldeira é usada uma bomba de água. A selecção recaiu na bomba de água da marca ULKA modelo EK [41] (Figura 3.13), as características desta bomba são: i) ideal para água à temperatura ambiente (25°C); ii) funciona a 220V de tensão e tem 54 W de potência; iii) no máximo pode estar 1 minuto a trabalhar continuamente, mais tempo de trabalho pode queimar a bomba; iv) tem incorporado um sistema anti-retorno; v) tem uma pressão máxima de 16 bar e um de fluxo de água máximo de 700 ml/min como mostra a Figura 3.12.

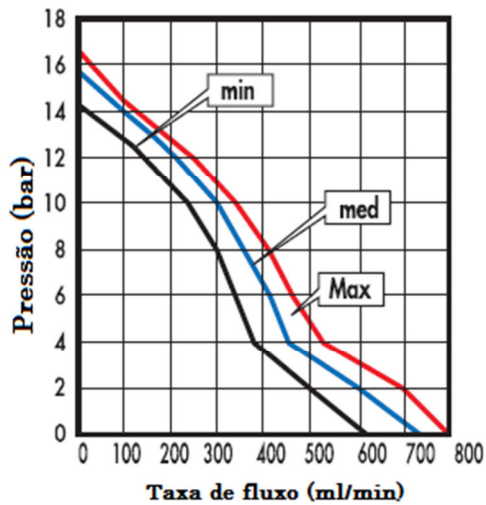


Figura 3.12: Pressão vs. Taxa de fluxo da bomba de água [41].



Figura 3.13: Bomba de água.

3.3.9 Válvula reguladora de caudal

O sistema dimensionado faz uso de uma válvula reguladora de caudal, Figura 3.14. A sua função passa por regular o caudal de vapor que sai da caldeira. A válvula é da Swagelok® série S em aço inoxidável, os tubos que ligam a válvula também são em aço inoxidável e tem 1/8" de diâmetro, a válvula suporta temperaturas e pressões elevadas [42]. Os ensaios foram feitos com 5 diferentes aberturas da válvula, ou seja, a posição 1 é uma volta de abertura na válvula, a posição 2 são duas voltas de abertura da válvula e assim sucessivamente até a posição 5.



Figura 3.14: Válvula reguladora de caudal da Swagelok®.

A Figura 3.15 representa o coeficiente de fluxo ao longo do número de voltas de abertura da válvula. O coeficiente de fluxo da válvula é a medida relativa da eficiência

do fluxo de fluido, descreve a relação entre queda de pressão através do orifício da válvula e o fluxo correspondente.

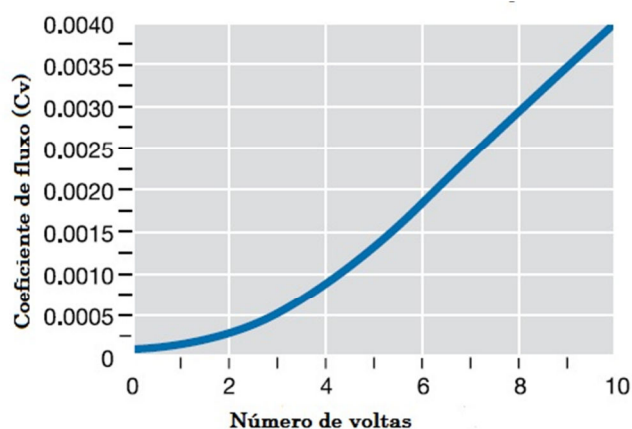


Figura 3.15: Coeficiente de fluxo vs número de voltas de abertura da válvula.

Tabela 3.4: Valor do coeficiente de fluxo para as 5 posições da válvula.

Número de voltas de abertura	Coeficiente de fluxo
1	0,000125
2	0,0003
3	0,0005
4	0,00064
5	0,00135

3.3.10 Pino de saída de vapor

O vapor sai da caldeira por um tubo de aço inoxidável de 1/8" para o porta amostras do electrolisador. Para isso idealizou-se uma ligação rápida constituída por dois *fittings* de ligação, como o da Figura 3.16. Os dois *fittings* são em aço inoxidável e suportam altas temperaturas e altas pressões. O pino tem uma bucha roscada M8 para melhor fixação a tampa.



Figura 3.16: Fittings de ligação rápida da Swagelok®.

3.3.11 Porta amostras do electrolisador

O porta amostras do electrolisador (Figura 3.17 e Figura 3.18) é o equipamento ao qual o tubo de vapor que sai do gerador de vapor vai ligar. O material é em aço inox 316L, os desenhos técnicos da peça estão no anexo.

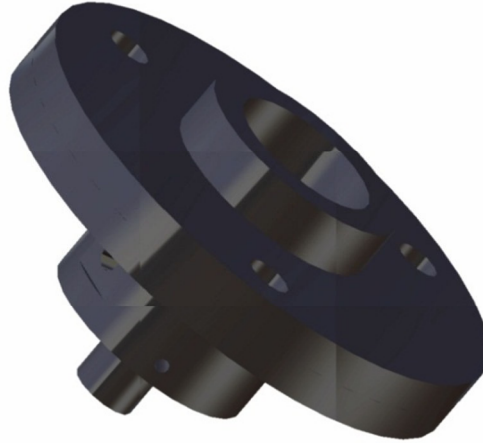


Figura 3.17: Imagem 3D CAD do porta amostras do electrolisador.



Figura 3.18: Porta amostras completo.

3.4 Montagem dos diversos equipamentos

Como referido anteriormente a caldeira do gerador de vapor é uma panela de pressão, que foi maquinada de modo a criar ligações para a montagem dos componentes necessários a geração de vapor.

Na base da panela os componentes inseridos foram a resistência eléctrica, a válvula de segurança, o termopar e a entrada de água. Para isso foi necessário usar uma fresadora vertical para furar e roscar os furos necessários como está representado na Figura 3.19.

Os dois furos de diâmetro 12mm são onde a resistência eléctrica é ligada. O furo roscado M8 é onde o termopar é apertado, o furo roscado G1/2 é onde a válvula de segurança é apertada e no furo roscado G3/8 é o local por onde entra a água.

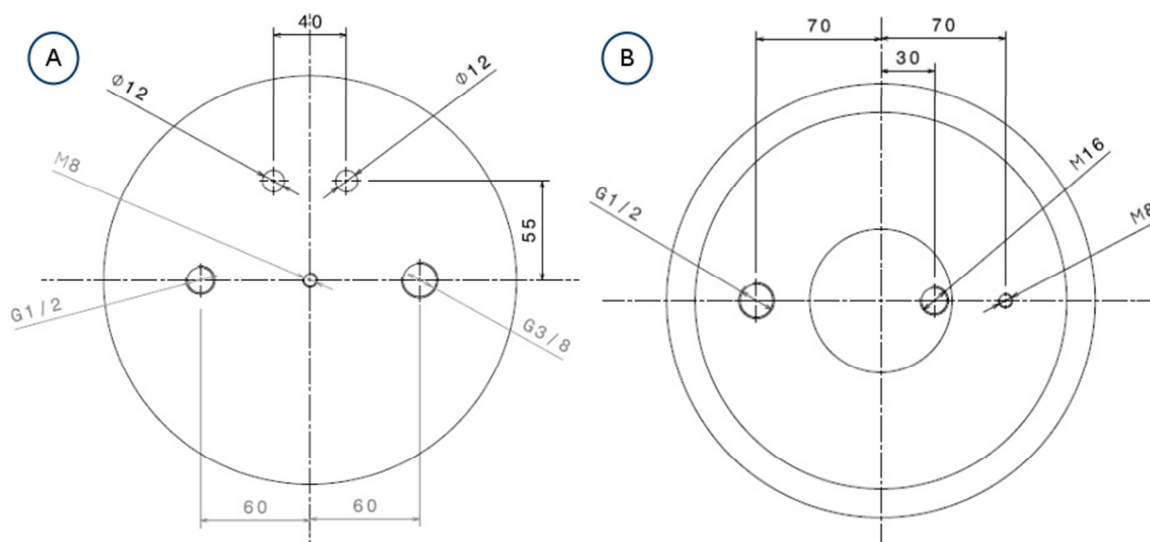


Figura 3.19: A - vista da base com as medidas de cada furo, B- Vista da tampa da panela com as medidas dos furos.

Na tampa da panela os componentes inseridos foram o manómetro, o sensor de nível e uma saída para o vapor. Também foi usada uma fresadora vertical para furar e roscar os furos. O furo roscado G1/2 é onde aperta o manómetro, o furo roscado M16 é onde aperta o sensor de nível da água e o furo roscado M8 é o local por onde sai o vapor.



Figura 3.20: Interior da caldeira



Figura 3.21: Base da caldeira com os equipamentos.

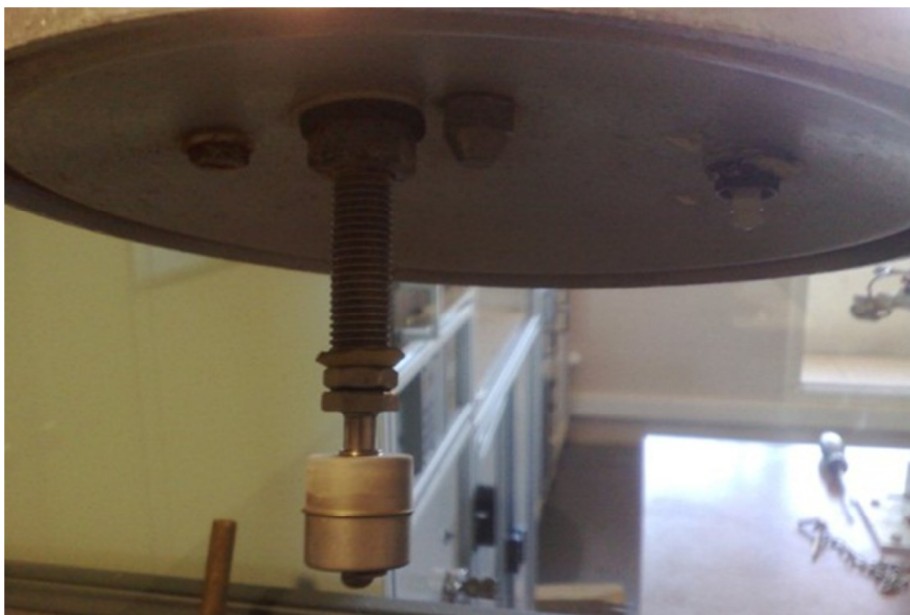


Figura 3.22: Parte de baixo da tampa com os componentes.



Figura 3.23: Parte de cima da tampa com os componentes.

3.5 Dispositivos de fixação

Para fácil montagem e desmontagem dos equipamentos na caldeira, a fixação utilizado foi feita por meio de ligações rosqueadas. Para evitar fugas de pressão as ligações rosqueadas foram vedadas, com o vedante Loctite 549 [43], que se transforma, após a cura, em agente plástico de preenchimento, resistente e insolúvel, evitando as fugas nas ligações, independentemente da pressão ou força aplicada. O intervalo de funcionamentos deste vedante é de -50 a 150°C.

3.6 Sistema do cabo de aquecimento

O cabo de aquecimento tem como função manter a temperatura entre 100 e 120°C do tubo do vapor que sai do gerador de vapor até ao porta amostras do electrolisador, para não condensar o vapor de água dentro do tubo. O sistema do cabo de aquecimento (Figura 3.24) é constituído por um termóstato e um cabo flexível de aquecimento de silicone. O termóstato vai controlar a temperatura do cabo de aquecimento através de um sensor de temperatura.

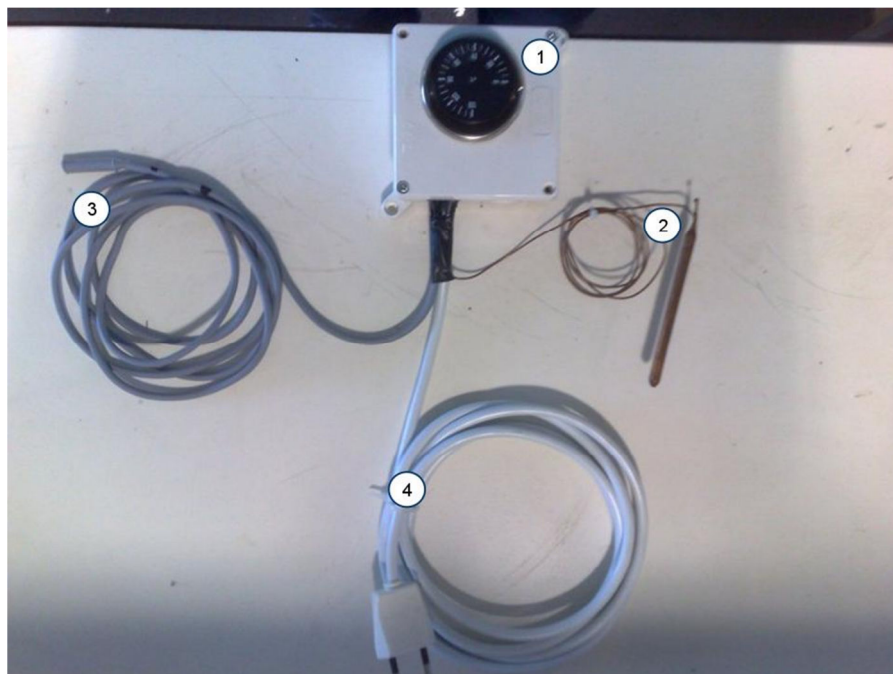


Figura 3.24: Sistema do cabo de aquecimento.

A Figura 3.24 representa o sistema do cabo de aquecimento onde:

- 1 - Termóstato;
- 2 - Sensor de temperatura do termóstato;
- 3 - Cabo de aquecimento;
- 4 - Cabo de alimentação eléctrica.

O cabo de aquecimento de silicone é da marca *Tyco* modelo KDL-SR, tem 3 metros de comprimento, 5 mm de diâmetro, tem uma potência de 120W, utiliza 220V de tensão e atinge no máximo 200°C de temperatura [44]. O termóstato é da marca *IMIT* modelo TR2 9325 controla a temperatura entre 0 e 120°C, utiliza 220V de tensão e suporta uma intensidade de corrente máxima de 6A [45]. A intensidade de corrente requerida pelo cabo de aquecimento é calculada a partir da equação (3.1), que vai resultar numa intensidade necessária para o cabo de aquecimento de 0.5A que é suportado pelo termóstato.

$$P = VI \tag{3.1}$$

3.7 Controlador de Temperatura

A necessidade de controlar a temperatura do gerador de vapor, implica a criação de um mecanismo de controlo desta variável. Neste âmbito, de um leque de soluções que poderiam ser apresentadas, seleccionou-se utilização de um micro controlador. Para isso foi montada uma caixa com circuitos electrónicos.

3.7.1 Micro controlador

Um micro controlador (também denominado MCU) é um computador-num-chip, contendo um processador, memória e periféricos de entrada/saída, que pode ser programado para funções específicas dependendo da necessidade da sua aplicação. Um micro controlador opera geralmente com sinais de baixa voltagem, sendo que o micro controlador utilizado na aplicação desenvolvida (ATMega328) utiliza 5V. Devido à baixa voltagem existente qualquer interacção com equipamento necessitará sempre de um interface intermediário [46].

Observando o diagrama da Figura 3.25 do controlador desenvolvido, pode verificar-se que este contém a aquisição de dados de dois mecanismos: do sensor de nível (este serve de interruptor a um sinal contínuo que é interpretado pelo micro controlador como ON/OFF) e do amplificador de termopar do tipo K (MAX6675 [47]).

A comunicação entre o micro controlador e o computador é conseguida através de um circuito electrónico MAX232 o qual converte os sinais da porta de série em sinais adequados para o uso do micro controlador e vice-versa amplificando ou reduzindo esses sinais [48].

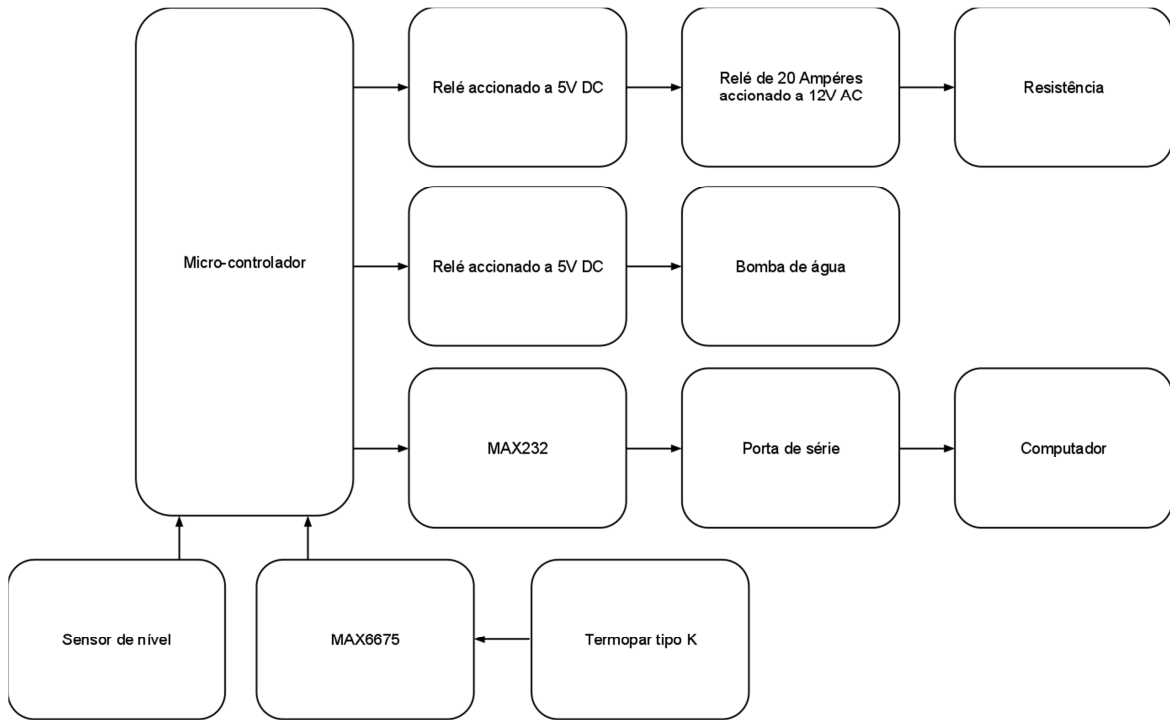


Figura 3.25: Fluxograma do controlador do gerador de vapor desenvolvido.

As variáveis de saída do micro controlador são compostas pelo accionamento da bomba de água (resultante da interpretação do estado do sensor de nível pelo micro controlador) e pelo accionamento da resistência (o que resulta da leitura da temperatura do sistema). No accionamento da bomba de água, é utilizado um relé activado a 5V que acciona o controlo ON/OFF da bomba. No accionamento da resistência é utilizado um relé de 5V para o accionamento de um relé SSR (solid state relay) que por sua vez opera o estado ON/OFF da resistência. Um relé SSR é um componente de comutação electrónica operado por um pequeno sinal que é capaz de controlar uma grande corrente ou voltagem. No caso do circuito desenvolvido, a intensidade de corrente empregue na resistência é elevada (a intensidade da corrente pode ser calculada recorrendo à equação (3.1) [49], sabendo que $V = 220V$ e $P = 1200W$, o valor da intensidade da corrente necessária pela resistência, $I \approx 6A$) o que resulta na necessidade de um relé SSR em vez de um relé convencional [50].

O micro controlador usado na aplicação desenvolvida, conforme já foi referido, é um ATmega328 [46]. Este micro controlador contém 14 cartas digitais e 5 cartas analógicas. Conforme pode ser observado na Figura 3.26, todas as cartas digitais encontram-se ocupadas o que contrasta com a utilização de apenas uma carta analógica (neste caso para leitura do valor de saída do potenciômetro utilizado na aplicação).

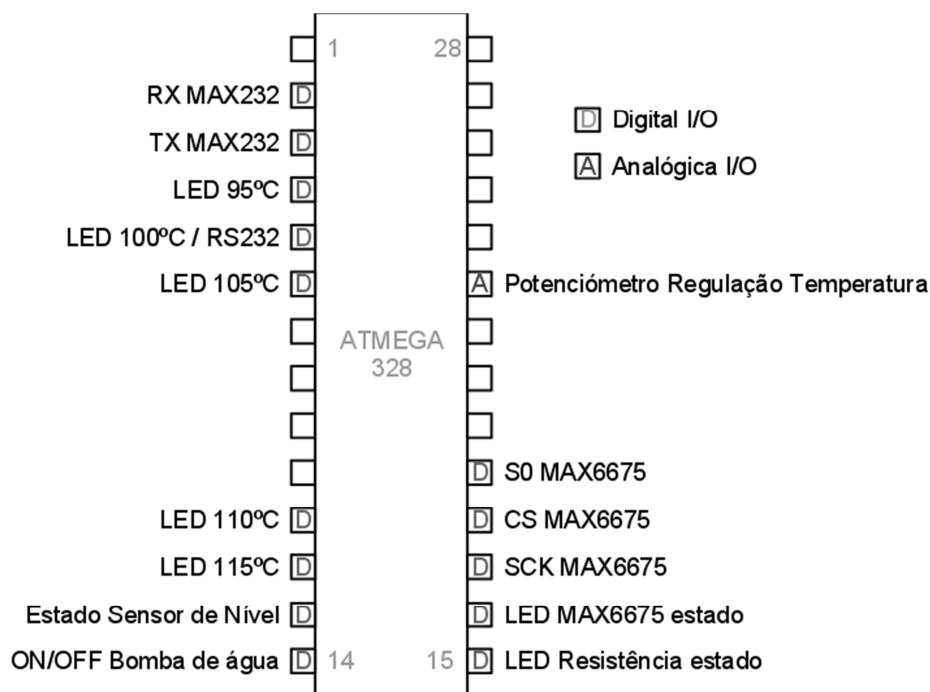


Figura 3.26: Vista dos pinos do controlador ATmega328.

3.7.2 Alimentação do micro controlador

Para o normal funcionamento do micro controlador, é necessária uma pequena intensidade de corrente com o valor de 5 volts, para o accionamento do relé de estado sólido, é necessária uma tensão de 12V AC (corrente alternada) e por fim, para o accionamento da ventoinha de refrigeração dos componentes electrónicos é necessário um valor de tensão de 12V DC (corrente continua).

Um circuito rectificador transforma sinal de corrente alternada em corrente contínua, ou seja, impede que haja mudança de sentido de fluxo de corrente eléctrica. A energia eléctrica disponível na rede de distribuição apresenta-se sob a forma de corrente alternada, pois esta é a forma mais eficaz de transmissão a longas distâncias, entre outros motivos. Assim, com o intuito de utilização da corrente da rede na aplicação desenvolvida, é necessária a sua rectificação [51].

Deste modo, e uma vez que para a alimentação dos componentes utilizados é necessária uma diversa gama de tensões, foi projectado um pequeno sistema para a obtenção de 12V AC, 12V DC e 5V DC. Este pequeno circuito contém apenas cinco componentes:

- i) Transformador de corrente de 240V AC para 12V AC da Myrra [52];
- ii) Rectificador de corrente de 1,5A até 35V W005G da Vishay [53];
- iii) Condensador electrolítico de 100 μ F;
- iv) Resistência de 1 k Ω ;
- v) Regulador de tensão LM7805 da Fairchild [54];

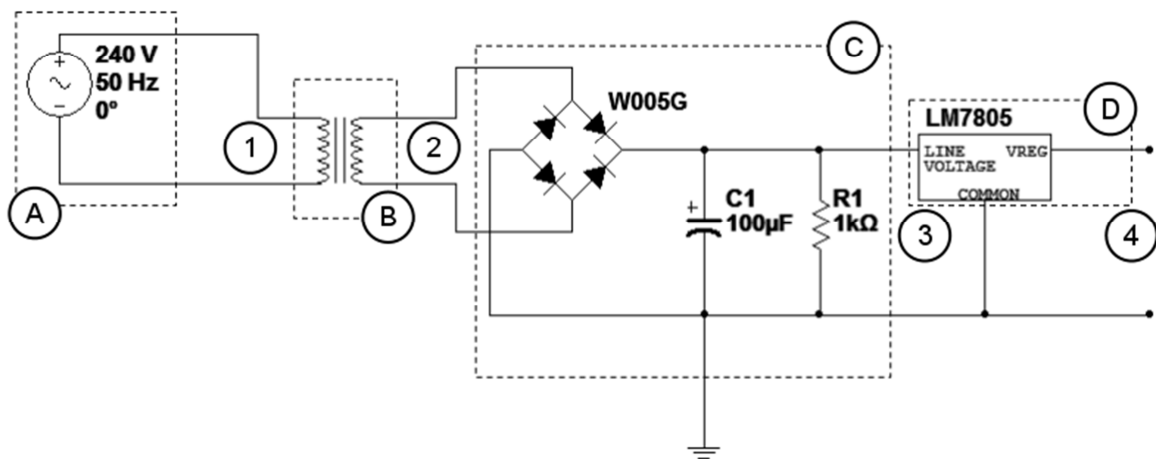


Figura 3.27: Circuito rectificador de corrente projectado.

A Figura 3.27 representa o circuito rectificador de corrente projectado onde:

- A - Tomada.
- B - Transformador.
- C - Rectificador de tensão.
- D - Regulador de tensão.

As tensões necessárias para o equipamento conforme referenciado anteriormente são obtidas nos locais assinalados com 2, 3 e 4 onde:

- 1 - 240V AC para alimentar o transformador.
- 2 - 12V AC obtidos do transformador para alimentar o relé de estado sólido e para alimentar o rectificador.

- 3 - 12V DC obtidos através do rectificador de corrente para alimentar a ventoinha de refrigeração do equipamento e para alimentar o regulador de tensão.
- 4 - 5V DC obtidos através do regulador de tensão para alimentação do microcontrolador.

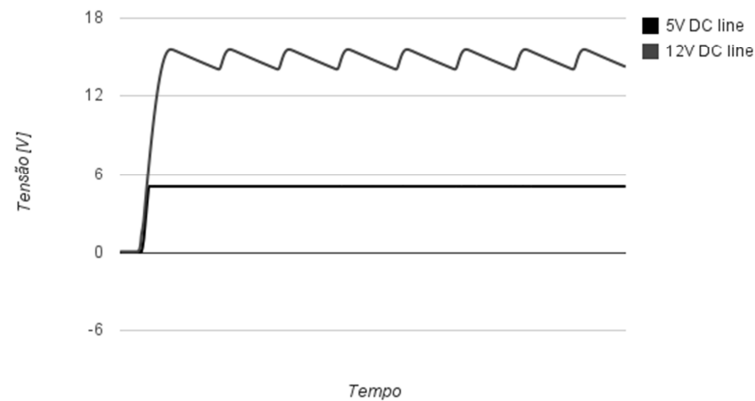


Figura 3.28: Validação do circuito projectado para a tensão de 12V DC e 5V DC.

Para a validação da tensão de saída do rectificador e do regulador de tensão foi utilizado o software Multisim da National Instruments [55], cujos resultados estão expressos no gráfico da Figura 3.28, onde se pode observar que efectivamente a rectificação da tensão alternada é conseguida e, consequentemente, o valor da tensão necessária para alimentar o micro controlador é obtida pelo regulador de tensão.

3.7.3 Comunicação RS232

A comunicação RS232 implementada na aplicação é apenas de leitura do estado das variáveis no micro controlador. Para uma interface completa entre o utilizador e o equipamento foi desenvolvida uma aplicação em Labview da National Instruments [56].



Figura 3.29: Fluxograma de utilização software Labview gerador de vapor.

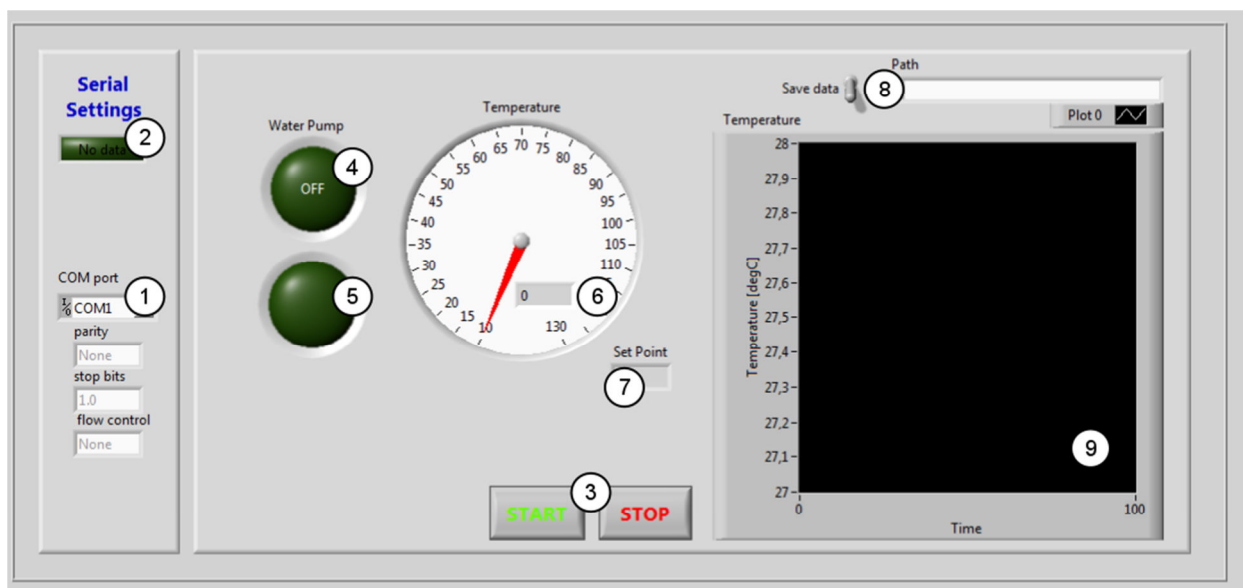


Figura 3.30: Aplicação em Labview para monitorização do equipamento.

Na Figura 3.30 é apresentada a página principal do software desenvolvido onde:

- 1 - Configuração da porta de série.
- 2 - Estado de informação existente na porta de série.

- 3 - Iniciação e paragem do software.
- 4 - Estado da bomba de água.
- 5 - Estado da resistência.
- 6 - Temperatura registada pelo equipamento.
- 7 - Temperatura desejada pelo utilizador.
- 8 - Aquisição de dados para ficheiro.
- 9 - Apresentação da temperatura em função do tempo.

Para verificar o bom funcionamento do controlador de temperatura projectado, foi feito um ensaio em que se pretendia o aquecimento da água da caldeira até 110°C e manter essa temperatura durante um determinado tempo. A temperatura inicial da água é aproximadamente 22°C. O aquecimento da água demorou 40 minutos a atingir os 110°C e partir daí a temperatura manteve-se constante, que confirma o funcionamento do controlador de temperatura.

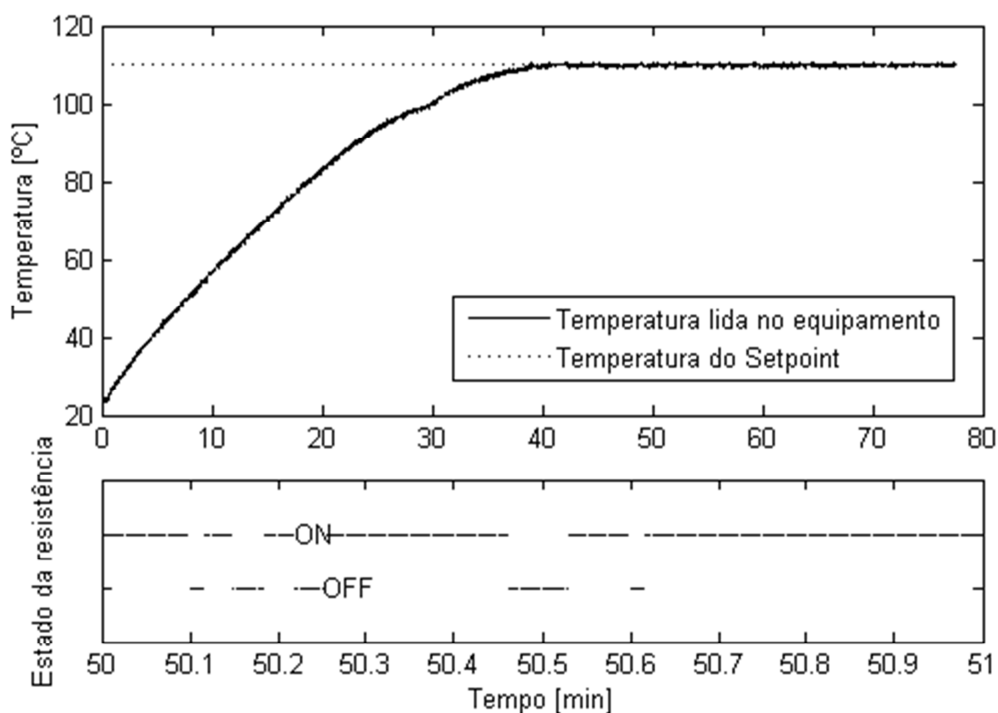


Figura 3.31: Gráfico do teste de aquecimento da água da caldeira.

3.7.4 Componentes utilizados na parte da instrumentação

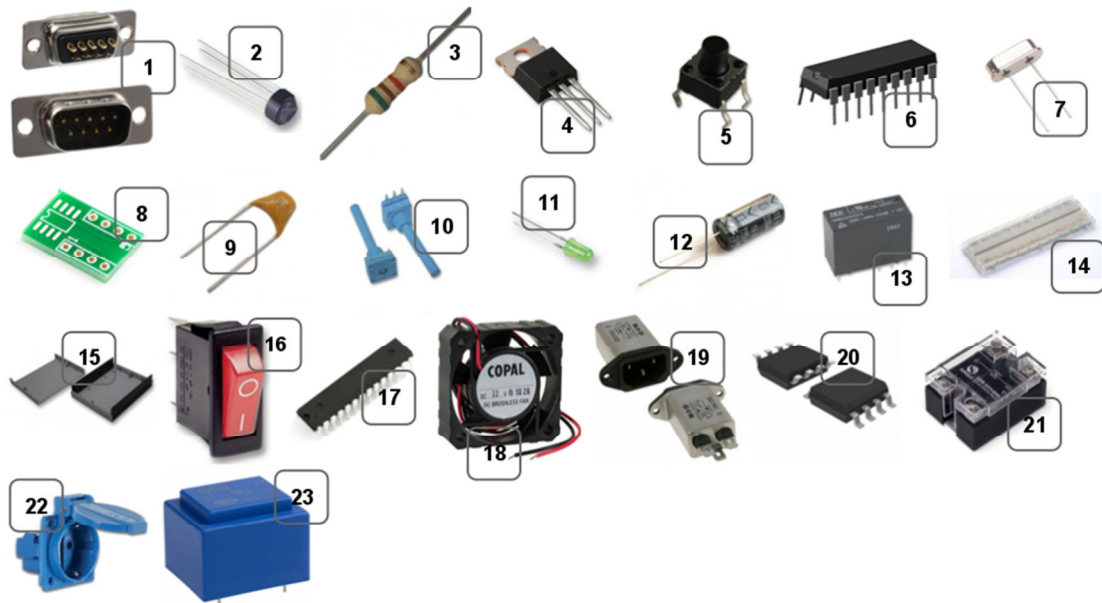


Figura 3.32: Enumeração do material utilizado na parte electrónica do equipamento desenvolvido.

Tabela 3.5: Descrição do material utilizado no equipamento.

Numeração / Componente	Componente escolhido
1. Ficha DB9 macho	Ficha para ligação à porta RS232 do PC.
2. Ponte rectificadora	Ponte rectificadora até 35V a 1,5A W005.
3. Resistência	10 kOhm 1 kOhm 220 Ohm
4. Regulador de tensão	Regulador de corrente contínua a 5V LM7805.

5. Push Button	Botão com contacto normalmente aberto.
6 .Amplificador / redutor de sinal	Amplificador/redutor de sinal para comunicação de micro controlador com RS232 MAX232.
7. Oscilador	Oscilador de cristal a 16 MHz.
8. Adaptador	Adaptador SOIC8[a] para DIP[b] para utilização do MAX6675 em placa breadboard.
9. Condensador cerâmico	0.1 uF 100 uF
10. Potenciômetro	1 kOhm
11. LED [c]	Diodo emissor de luz.
12. Condensador electrolítico	22 pF 100 uF
13. Relé de accionamento mecânico	Relé de accionamento mecânico de 1 circuito de 240V com bobine de 5V.
14. Placa breadboard	Placa de prototipagem rápida de circuitos de 830 pinos.
15. Caixa plástico	Caixa de plástico de dimensões 200x150x100mm.
16. Botão	Botão ON/OFF de corte a 1 circuito para 240V até 8A.
17. Micro controlador	Micro controlador ATMega328.

18. Ventoinha	Ventoinha accionada a 12V DC.
19. Conector	Conector de 3 pinos protegido com fusível a 8A.
20. Amplificador de sinal	Amplificador de termopar do tipo K MAX6675.
21. Relé de accionamento electrónico	Relé de accionamento electrónico accionado a 12V AC de 1 circuito de 240V a 20A.
22. Tomada	Tomada de 240V com capacidade de até 8A.
23. Transformador	Transformador de corrente de 240V AC para 12V AC.

3.8 Custo do equipamento

O equipamento desenvolvido implicou a aquisição de acessórios/equipamentos base. É apresentado na tabela seguinte um resumo geral das quantias envolvidas na sua aquisição.

Tabela 3.6: Custo do equipamento.

Equipamento	Custo [€]
Caldeira (panela)	Oferta
Resistência eléctrica	29,52
Termopar do tipo K	13,20
Manómetro	36,00
Válvula de segurança	10,90
Sensor de nível	20,00

Bomba de água	22,50
Válvula reguladora de caudal	Disponível no laboratório
<i>Fittings</i> e tubos	Disponível no laboratório
Sistema de controlo (caixa, componentes electrónico e etc...)	54,50
Outros	18,10
TOTAL 204,82	

O projecto tinha como orçamento máximo 300€, e sendo assim só foi gasto 204,82€. É evidente que esta quantia é substancialmente menor do que os 12500€ para o equipamento comercial descrito no subcapítulo 3.1.2.

3.9 Aspecto final do projecto

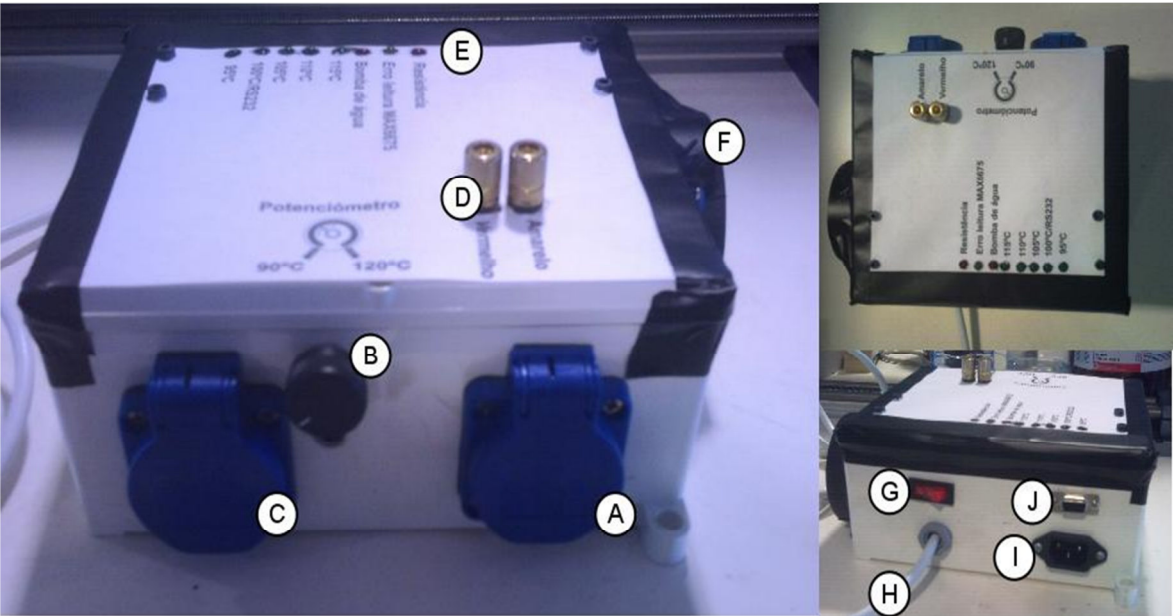


Figura 3.33: Caixa de controlo.

Legenda:

- A - Tomada da resistência eléctrica;
- B - Potenciómetro (temp. de 90°C a 120°C);

- C - Tomada da bomba de água;
- D - Pinos de ligação do termopar;
- E - Leds indicativos;
- F - Ventoinha;
- G - Botão de on/off;
- H - Cabo do sensor de nível;
- I - Alimentação
- J - Ligação RS232.



Figura 3.34: Sistema inserido no ambiente laboratorial.

Capítulo IV

Neste capítulo é testado o funcionamento do gerador de vapor, são apresentados os valores do fluxo de vapor obtidos nos ensaios experimentais com diferentes temperaturas e diferentes posições da válvula de controlo de caudal.

4 Funcionamento

Foram realizados ensaios experimentais com diferentes temperaturas e cinco diferentes aberturas da válvula reguladora de caudal. As temperaturas dos ensaios foram 100°C, 105°C, 110°C, 115°C e 120°C. Cada ensaio experimental demorou 60 minutos. O método para medir o fluxo de saída de vapor de água foi o princípio de conservação de massa, ou seja, o vapor de saída é condensado, medindo o volume de água condensada e assim calcular o fluxo médio de vapor durante os 60 minutos.

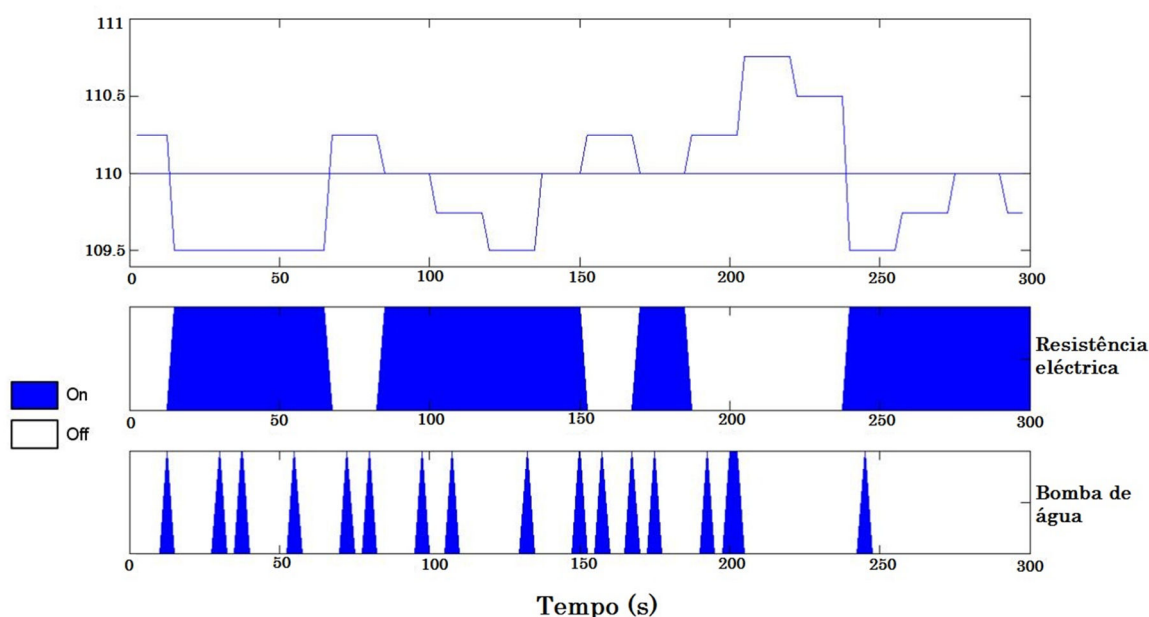


Figura 4.1: Representação on/off da resistência eléctrica e da bomba de água.

Como se pode ver na Figura 4.1 a variação da temperatura pretendida não ultrapassa $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ e como também se pode observar quando a bomba da água liga não há qualquer alteração á temperatura do gerador de vapor.

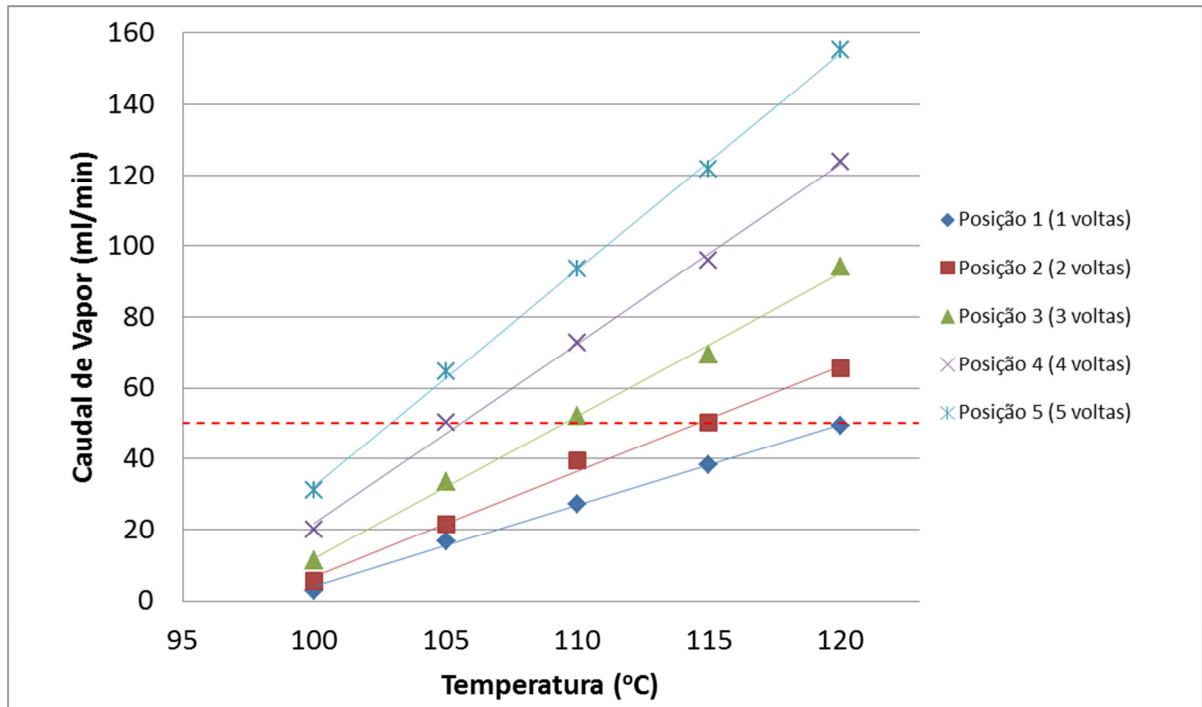


Figura 4.2: Gráfico da temperatura vs Caudal de vapor.

Na Figura 4.2 é representado o fluxo de vapor em função da temperatura, pode-se observar que existe quatro pontos em que o fluxo de vapor é 50ml/min (o fluxo pretendido), também se observa que para a temperatura de 100°C (correspondente a 1 bar) o fluxo máximo é cerca de 30ml/min.

A equação de Antoine é uma expressão matemática da relação entre a pressão do vapor e a temperatura de substâncias puras (como a água).

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + T} \quad (4.1)$$

Onde P é a pressão absoluta em *atm*, T é a temperatura em *K* e A , B e C são constantes que para o caso da água tem os seguintes valores: $A=8.14$; $B=1810,94$; $C=244,48$ [57]. Com a equação de Antoine podemos calcular a pressão teórica para a gama de temperaturas dos ensaios e comparar com os resultados obtidos experimentalmente.

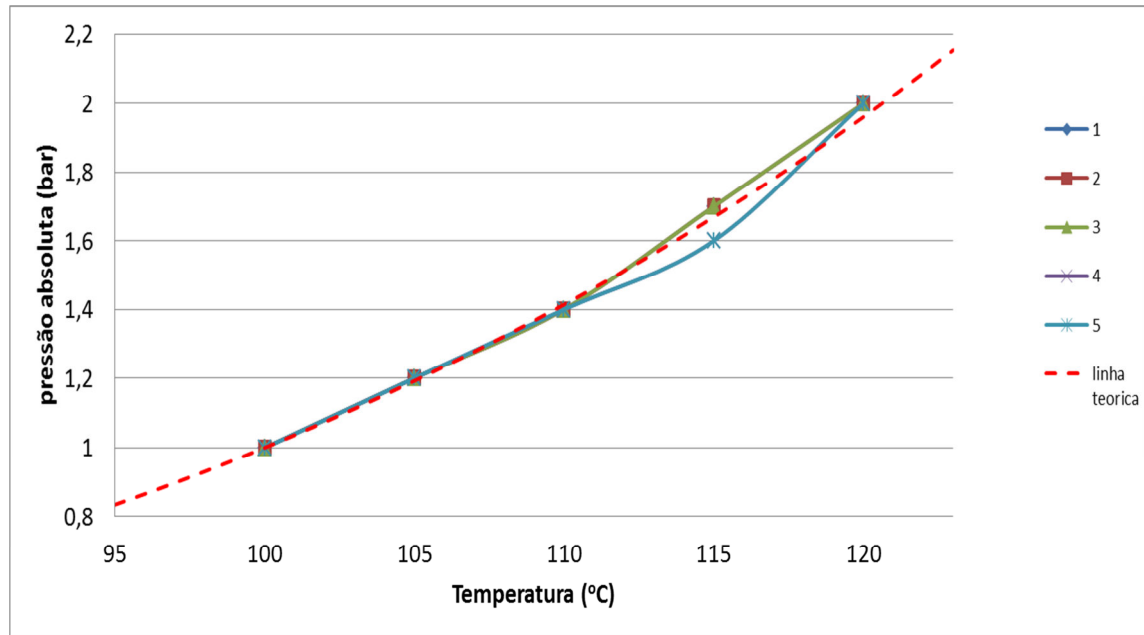


Figura 4.3: Gráfico da temperatura vs pressão absoluta.

Na Figura 4.3 está representado a comparação entre linha teórica da pressão calculada a partir da equação de Antoine e os valores da pressão obtidos experimentalmente, pode-se observar que os valores experimentais estão sobre a linha teórica o que representa uma boa correspondência. Notar que esta inter-relação entre temperatura e pressão coloca uma restrição à operação, ou seja, a temperatura máxima de operação é limitada pela pressão de saída desejada.

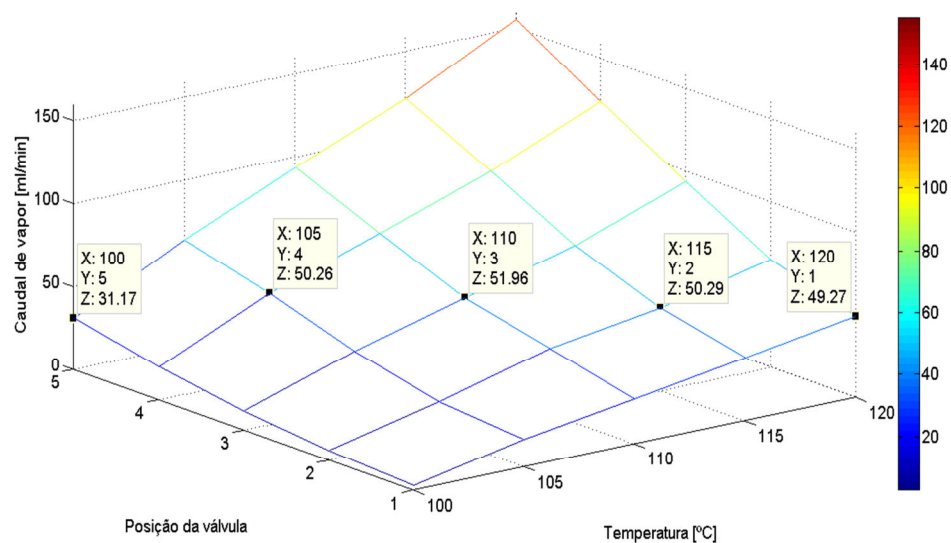


Figura 4.4: Gráfico 3d dos resultados obtidos mostrando a inter-relação entre posição da válvula e a temperatura.

A Figura 4.4 mostra que o fluxo de saída de vapor depende de duas variáveis, temperatura e o número de voltas de abertura da válvula.

Mas estes resultados foram obtidos ignorando o efeito de venturi na válvula de controlo de fluxo, ou seja, vai ser calculado se a pressão de dentro do gerador de vapor será diferente da pressão a saída da válvula de controlo de fluxo. O efeito de venturi consiste quando existe um estreitamento brusco da secção de escoamento, ocorre um aumento da velocidade e uma diminuição da pressão do fluido ou gás [58].

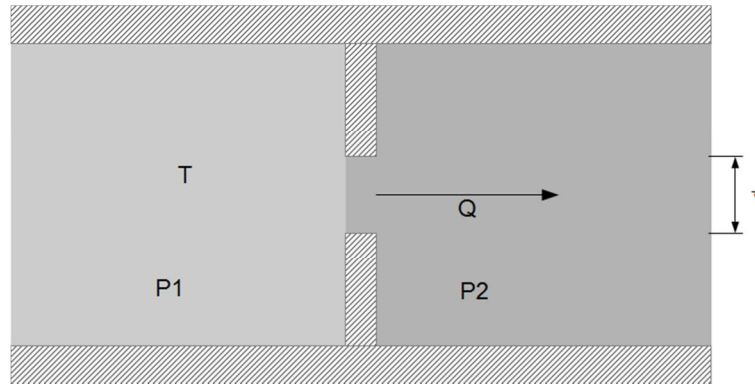


Figura 4.5: Esquematização estreitamento da secção da válvula.

Recorrendo a fórmula (4.2) que calcula o fluxo de gases através de um orifício e recorrendo ao gráfico da Figura 3.15 tem-se o seguinte:

$$Q = CA \sqrt{2 \frac{ZRT_1}{M} \left(\frac{k}{k-1} \right) \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{(k+1)}{k}} \right]} \quad (4.2)$$

Em que Q é o fluxo de vapor, A é área da secção, Z o factor de compressibilidade do gás, R a constante universal dos gases perfeitos, T a temperatura, M é massa molecular, k relação de calor específico (cp/cv), P é pressão e C é coeficiente de fluxo da válvula.

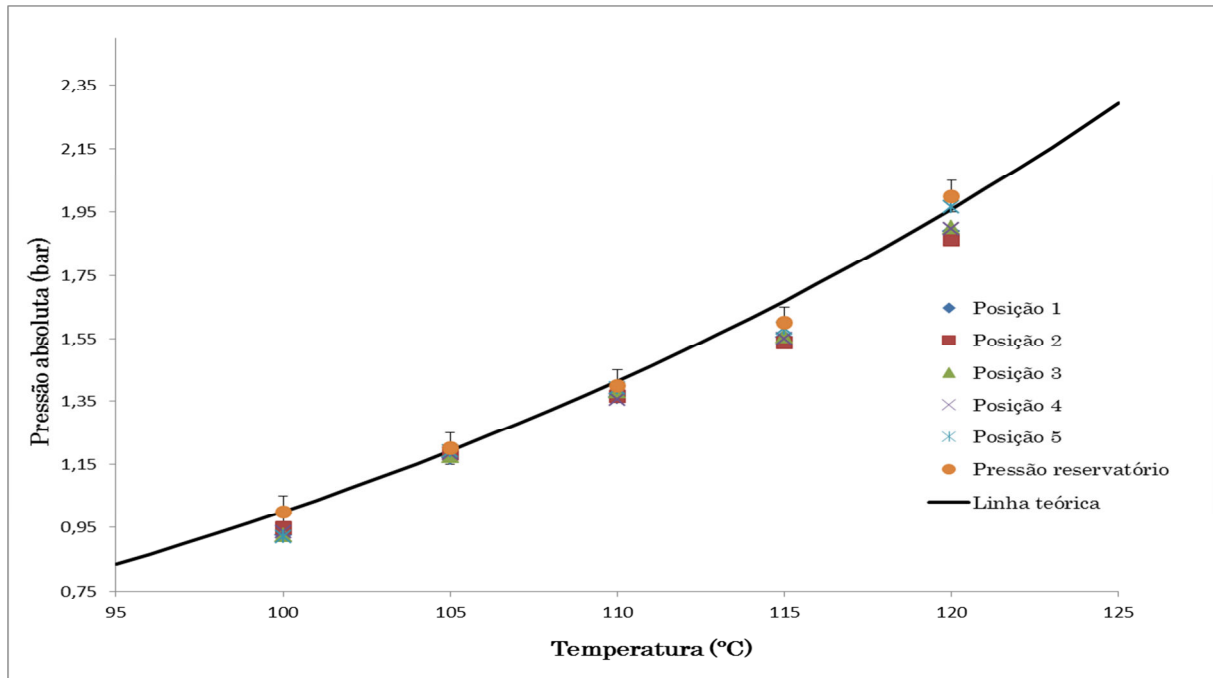


Figura 4.6: Comparação entre a pressão no gerador (círculos laranjas) e a saída da válvula (outros símbolos) em função da abertura da válvula.

Na Figura 4.6 está representado a diferença entre a pressão absoluta dentro do gerador de vapor e a pressão absoluta a saída da válvula. Pela observação do gráfico vê-se que para as temperaturas 105°C e 110°C a diferença de pressão é quase insignificante, pelo contrário, nas outras temperaturas os dados começam a estar um pouco afastados da linha teórica. Devido ao erro inerente de leitura da pressão no manómetro seleccionado (erro esse que tem o valor de metade da menor divisão da escala – 0,05bar), de notar que as pressões calculadas estão contidas na margem de erro para as respectivas pressões registadas na maior parte das gamas de temperatura, apenas exceda essa margem na temperatura mais alta.

Este efeito pode ser observado com mais clareza os dados são traçados numa forma tridimensional como na Figura 4.7.

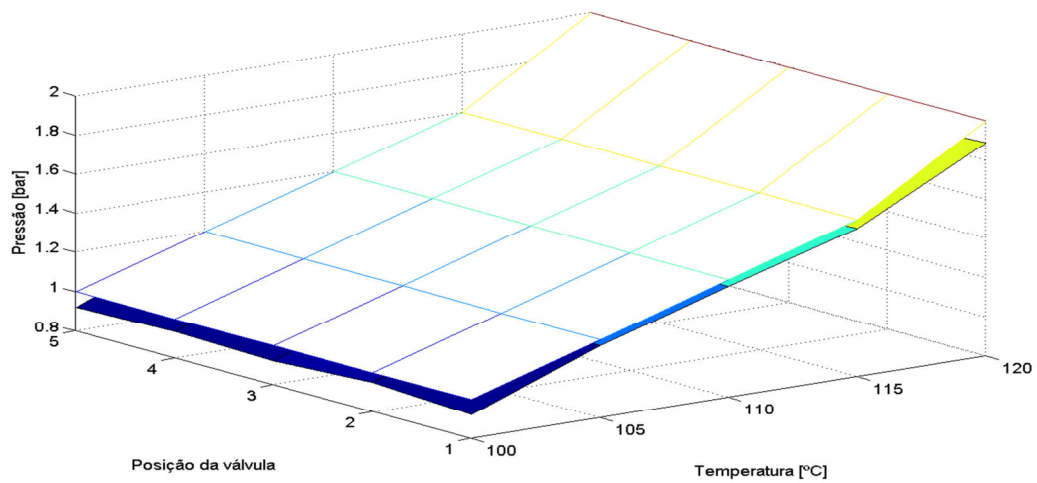


Figura 4.7: Gráfico 3d da diferença entre a pressão no gerador do vapor (fundo colorido) e a pressão à saída da válvula (fundo branco).

A Figura 4.7 mostra claramente que a pressão no gerador de vapor e na saída da válvula são muito próximas, mais juntos nas temperaturas intermédias, desviando apenas nas temperaturas extremas.

Capítulo V

Neste capítulo apresentam-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido, sendo apresentado um conjunto de sugestões e possíveis soluções, para desenvolvimento em trabalhos futuros.

5 Conclusões gerais

Um dos aspectos cruciais para todo o projecto descrito no decorrer desta dissertação de mestrado prende-se com a escolha do recipiente para conter o aquecimento de água, e posterior aumento de pressão. A solução encontrada revela-se perfeitamente adequada para a gama de pressão e temperatura necessária.

Todos os componentes seleccionados estão dentro da gama de trabalho quer a nível de temperatura quer a nível de pressão, sendo de realçar que a escolha de componentes de segurança, onde se englobam o recipiente e uma válvula de pressão se enquadram perfeitamente nos requisitos necessários – de notar que a válvula de pressão está dimensionada para trabalhar com temperaturas elevadas.

O sistema de controlo do equipamento desenvolvido contém um erro inerente no que à leitura da temperatura diz respeito de $0,25^{\circ}\text{C}$, sendo que este apenas representa um erro de 0.20% a 0.25% na gama operatória de temperaturas seleccionada, de 100°C a 120°C . Também respeitante à monitorização da temperatura, existe uma espera de 1 segundo para cada toma do valor de temperatura para evitar erros de comunicação entre o micro controlador seleccionado e o amplificador de termopar implementado. O reenchimento do gerador de vapor com água é mostrado para ter uma ideia do impacto insignificante na temperatura da água. Assim, todos os parâmetros estão dentro dos limites aceitáveis de tolerância.

A esperada queda de pressão devido ao efeito de venturi na válvula foi calculada e mostrou-se insignificativa sobre a maior parte da gama de temperaturas de operação. Além disso, a queda de pressão está dentro do erro de medição da pressão. Devido ao erro inerente à leitura da pressão no manómetro seleccionado (erro esse que tem o valor de metade da menor divisão da escala $0,05\text{bar}$). Assim, para temperaturas intermédias a pressão no gerador de vapor pode ser usado para indicar a pressão de saída com uma precisão aceitável.

Como a temperatura e a pressão estão ligados pela equação de Antoine, a temperatura de operação deve ser seleccionada para fornecer a pressão de saída desejada. O fluxo de saída deve ser seleccionado para a temperatura já escolhida, alterando a abertura da válvula. Como um exemplo para o caudal de 50 ml/min de vapor de água que foi assumido como base para o desenvolvimento do gerador de vapor, existem duas condições consideradas ideais ao nível da temperatura, 105°C e 110°C devido ao perfeito enquadramento da pressão calculada após a aplicação da válvula redutora de fluxo dentro do intervalo da pressão do reservatório obtida no manómetro aplicado para as temperaturas referidas.

Para as temperaturas de 105°C e 110°C correspondentes às pressões de saída de 1,2bar e 1,4bar respectivamente, o valor experimental de caudal é de 50,26 e 51,96 ml/min, para as aberturas da válvula de 4 voltas e 3 voltas respectivamente o que, para um valor óptimo de 50 ml/min, representam um desvio de 0,52% e de 3,92% em relação ao valor referido.

O projecto tem, portanto, os objectivos alcançados com sucesso. O gerador de vapor, foi construído para produzir um fluxo uniforme de vapor de 50ml/min, trabalhando até 120°C e pressões até 2 bar. Os componentes seleccionados mostraram-se adequados para alcançar as condições de funcionamento desejado, e para oferecer os critérios de segurança necessários. O microcontrolador projectado trabalha em harmonia com os componentes seleccionados e oferecer um nível aceitável de precisão. Fluxo de vapor contínuo foi oferecido com humidade relativa mais elevada, com mais segurança e com mais precisão do que se fosse obtido por um sistema simples humificação por bolha, mas a um preço que é uma mera fracção do preço dos sistemas de injeção de vapor.

5.1 Trabalhos Futuros

Uma vez que a continuidade do trabalho apresentado nesta tese apresenta elevado interesse, neste ponto são apresentadas sugestões e tarefas com essa finalidade.

- i) Como a pressão e a temperatura estão ligadas pela equação de Antoine, é possível prever os parâmetros de saída esperados de fluxo e pressão exclusivamente pelos parâmetros de entrada temperatura e a abertura da válvula. Num trabalho futuro, o mapeamento desses parâmetros, demonstrado na Figura 4.4, serão incluídos no programa LabView. Desta forma, o operador pode saber imediatamente os parâmetros de saída de pressão e fluxo de vapor, quando os parâmetros de entrada são inseridos. Pode-se também implementar

esta informação no sentido inverso, para fornecer as configurações experimentais necessárias para atingir as condições de saída desejada.

- ii) Visando a redução da flutuação da temperatura registada no interior do gerador de vapor em relação à temperatura de setpoint desejada, poderá ser pensado um controlo PID para substituir o controlo ON/OFF implementado no circuito actual. Um controlador PID é um ciclo o qual engloba um mecanismo de controlo de feedback. No caso específico do gerador de vapor, o PID poderá calcular o erro entre o setpoint de temperatura desejado e o valor de temperatura lido do equipamento ajustando o parâmetro de entrada que é a tensão aplicada à resistência. Uma menor tensão aplicada à resistência (o que poderá ser conseguido com o relé SSR utilizado no circuito) origina uma menor capacidade da mesma gerar calor o que minimizará rampas súbitas de aquecimento e de arrefecimento.
- iii) Para um melhor controlo da pressão de saída após a aplicação da restrição proporcionada pela válvula reguladora de fluxo poderá ser implementado um manómetro de pressão logo após a mesma. Com o intuito de averiguar uma possível condensação poderá ser estudado a real humedificação com um sensor capacitivo de humidade relativa. Se se revelar de importância o controlo da pressão de saída de vapor de água do sistema poderá ser pensado um controlo por pressostato, sendo que este deverá conter a gama operativa desejada.
- iv) Para aumentar a segurança do equipamento, deverá ser desenhado um sistema de isolamento eficaz para prevenir contactos com a alta temperatura do equipamento. Para que a eficiência energética do equipamento desenvolvido seja também considerado de relevo, o isolamento mencionado anteriormente poderá englobar material que reduza a livre troca de calor com o meio circundante presente actualmente.

Referências e Bibliografia

- [1] “A economia do hidrogénio,” *AREAM Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira*, 2003.
- [2] J.H. Reith, R.H. Wijffels, and H. Barten, *Bio-methane and bio-hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production.*, Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003.
- [3] T.B. Johansson and L. Burnham, *Renewable energy: sources for fuels and electricity*, Island Pr, 1993.
- [4] “Energy Needs, Choices and Possibilities: Scenarios to 2050,” *Global Business Environment: Shell International*, 2001.
- [5] F.S. Santos and F.C. Santos, “O combustível ‘hidrogénio’.”
- [6] S. Dunn, “Hydrogen futures: toward a sustainable energy system* 1,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 27, 2002, pp. 235-264.
- [7] J.N. Armor, “The multiple roles for catalysis in the production of H₂,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 176, 1999, pp. 159-176.
- [8] P.C. Souers, *Hydrogen properties for fusion energy*, Univ of California Pr, 1986.
- [9] G.A. Olah, “Beyond oil and gas: the methanol economy,” *Angewandte Chemie International Edition*, 2005.
- [10] A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, 2008.
- [11] M. Balat, “Possible methods for hydrogen production,” *Energy Sources Part A*, vol. 31, 2009, pp. 39-50.
- [12] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, and Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catalysis Today*, vol. 139, 2009, pp. 244-260.
- [13] “HYDROGEN PRODUCTION AND STORAGE,” *International Energy Agency*, 2006.
- [14] D. Das and T.N. Veziroglu, “Hydrogen production by biological processes: a survey of literature,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, 2001, pp. 13-28.
- [15] A.P. Fickett and F.R. Kalhammer, “Water electrolysis,” *Hydrogen: its technology and implications*, vol. 1, pp. 3-44.

- [16] W. Donitz, E. Erdle, and R. Streicher, "Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen," 1990.
- [17] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, and N. Moussiopoulos, "Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, 2004, pp. 1443-1450.
- [18] P. Erickson, "Hydrogen from solar energy- An overview of theory and current technological status," *IECEC- 36 th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 2001, pp. 573-580.
- [19] K. Onda, T. Kyakuno, K. Hattori, and K. Ito, "Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis," *Journal of power sources*, vol. 132, 2004, pp. 64-70.
- [20] S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, and V.N. Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy," *International journal of hydrogen energy*, vol. 31, 2006, pp. 171-175.
- [21] G. Vasu, A.K. Tangirala, B. Viswanathan, and K.S. Dhathathreyan, "Continuous bubble humidification and control of relative humidity of H₂ for a PEMFC system," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, 2008, pp. 4640-4648.
- [22] K.H. Quandt and R. Streicher, "Concept and design of a 3.5 MW pilot plant for high temperature electrolysis of water vapor," *International journal of hydrogen energy*, vol. 11, 1986, pp. 309-315.
- [23] K. Eguchi, T. Hatagishi, and H. Arai, "Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia-or ceria-based electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 86, 1996.
- [24] J. Larminie, A. Dicks, and K. (Firm), "Fuel cell systems explained," 2003.
- [25] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B: Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [26] S.H. Jensen and M. Mogensen, "Perspectives of high temperature electrolysis using SOEC," *19th World Energy Congress, Sydney, Australia, 5--7 Sept, 2004*.
- [27] R. Barfod, A. Hagen, S. Ramousse, P.V. Hendriksen, and M. Mogensen, "Break down of losses in thin electrolyte SOFCs," *Fuel Cells*, vol. 6, 2006, pp. 141-145.
- [28] S.C. Singhal and K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications*, Elsevier Science Ltd, 2003.
- [29] "Livro Vapor - eficiência energética no uso de vapor," 2010.

- [30] A.H. Harvey, A.P. Peskin, and S.A. Klein, “NIST/ASME steam properties,” *NIST Standard Reference Database*, vol. 10, 1996.
- [31] M.J. Moran and H.N. Shapiro, *Fundamentos de termodinâmica técnica*, Revert{é}, 2004.
- [32] D.K. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern thermodynamics: from heat engines to dissipative structures*, Wiley New York, 2002.
- [33] http://www.bronkhorst.com/en/products/vapour_delivery_systems/ [@ 15/03/2011].
- [34] http://www.efunda.com/materials/alloys/aluminum/show_aluminum.cfm?ID=AA_3003&show_prop=all&Page_Title=AA%203003.html [@20/03/2011].
- [35] <http://www.peaksensors.co.uk/comparingthermocouplesrtdsthermistorsandinfrared.htm> [@ 10/03/2011].
- [36] <http://www.nutechengineers.com/ttypes.htm> [@ 10/03/2011].
- [37] A. Borges, *Apontamentos de Instrumentação e Electrotecnia Aplicada*, Universidade de Aveiro, 2008.
- [38] http://www.sanitop.pt/ins_product_list.aspx?mc1=290&mc2=351&mc3=8427&level=6 &HL=1.html [@ 10/02/2011].
- [39] http://www.sanitop.pt/ins_product_list1.aspx?mc1=337&mc2=283&mc3=7883&goback=1.html [@ 10/02/2011].
- [40] <http://www.farnell.com/datasheets/81476.pdf> [@ 9/03/2011].
- [41] http://www.ceme.com/admin/moduli/m003_web/file/pag_ULKA_web.pdf [@ 20/03/2011].
- [42] http://www.swagelok.com/tools/download_pdf.aspx?part=SS-SS2-VH&configured=False [@ 14/04/2011].
- [43] http://www.loctite.pt/cps/rde/xchg/henkel_ptp/hs.xsl/full-product-list-loctite-2395.htm?iname=Loctite+549&countryCode=pt&BU=industrial&parentredDotUID=productfinder&redDotUID=000001FHVJ [@ 02/04/2011].
- [44] <http://www.tycothermal.com/assets/Europe/English/Document/Product%20Overview/4378/it%20kdl.pdf> [@ 05/04/2011].
- [45] <http://www.imit.it/prodotti.aspx> [@ 15/03/2011].
- [46] http://www.atmel.com/dyn/resources/prod_documents/8271S.pdf [@ 20/04/2011].
- [47] <http://www.maxim-ic.com/datasheet/index.mvp/id/3149> [@ 20/04/2011].

- [48] <http://datasheets.maxim-ic.com/en/ds/MAX220-MAX249.pdf> [@ 20/04/2011].
- [49] <http://www.sengpielaudio.com/calculator-ohm.htm> [@ 20/04/2011].
- [50] http://en.wikipedia.org/wiki/Solid_state_relay [@ 20/04/2011].
- [51] C.W. Lander, *Power electronics*, McGraw-Hill, 1993.
- [52] <http://www.farnell.com/datasheets/41238.pdf> [@ 03/05/2011].
- [53] <http://www.vishay.com/docs/88769/woo5g.pdf> [@ 03/05/2011].
- [54] <http://www.fairchildsemi.com/ds/LM%2FLM7805.pdf> [@ 03/05/2011].
- [55] <http://www.ni.com/multisim/> [@ 10/05/2011].
- [56] <http://www.ni.com/labview/> [@ 20/04/2011].
- [57] C. Antoine, *Tension des vapeurs: nouvelle relation entre les tension et les temperatures*.
- [58] M.C. Moore, "Steam injection water heater," 1949.

Anexo I

Tabelas de resultados

Tabela 1: Resultados experimentais na posição 1 da válvula.

Temperatura [$^{\circ}C$]	100	105	110	115	120
Pressão absoluta [bar]	1	1,2	1,4	1,7	2
Volume de água [ml]	0,1	0,7	1,3	2,2	3,3
Densidade do vapor [kg/m^3]	0,5881	0,6964	0,8018	0,9611	1,1163
Volume de vapor [ml]	170,04	1005,20	1621,29	2289,03	2956,12
Caudal [ml/min]	2,83	16,75	27,02	38,15	49,27

Tabela 2: Resultados experimentais na posição 2 da válvula.

Temperatura [$^{\circ}C$]	100	105	110	115	120
Pressão absoluta [bar]	1	1,2	1,4	1,7	2
Volume de água [ml]	0,2	0,9	1,9	2,9	4,4
Densidade do vapor [kg/m^3]	0,5881	0,6964	0,8018	0,9611	1,1163
Volume de vapor [ml]	340,08	1292,40	2369,57	3017,35	3941,49
Caudal [ml/min]	5,67	21,54	39,49	50,29	65,69

Tabela 3: Resultados experimentais na posição 3 da válvula.

Temperatura [$^{\circ}C$]	100	105	110	115	120
Pressão absoluta [bar]	1	1,2	1,4	1,7	2
Volume de água [ml]	0,4	1,4	2,5	4	6,3
Densidade do vapor [kg/m^3]	0,5881	0,6964	0,8018	0,9611	1,1163
Volume de vapor [ml]	680,17	2010,41	3117,86	4161,87	5643,50
Caudal [ml/min]	11,34	33,51	51,96	69,36	94,06

Tabela 4: Resultados experimentais na posição 4 da válvula.

Temperatura [$^{\circ}C$]	100	105	110	115	120
Pressão absoluta [bar]	1	1,2	1,4	1,6	2
Volume de água [ml]	0,7	2,1	3,5	5,2	8,3
Densidade do vapor [kg/m^3]	0,5881	0,6964	0,8018	0,9046	1,1163
Volume de vapor [ml]	1190,29	3015,61	4365,00	5748,58	7435,09
Caudal [ml/min]	19,84	50,26	72,75	95,81	123,92

Tabela 5: Resultados experimentais na posição 5 da válvula.

Temperatura [$^{\circ}C$]	100	105	110	115	120
Pressão absoluta [bar]	1	1,2	1,4	1,6	2
Volume de água [ml]	1,1	2,7	4,5	6,6	10,4
Densidade do vapor [kg/m^3]	0,5881	0,6964	0,8018	0,9046	1,1163
Volume de vapor [ml]	1870,45	3877,21	5612,14	7296,28	9316,26
Caudal [ml/min]	31,17	64,62	93,54	121,60	155,27

Anexo II

Código do programa do microcontrolador

```
#include <MAX6675.h>           //MAX6675 library
#include <NewSoftSerial.h>      //MAX232 library
NewSoftSerial mySerial(2, 3);   //RS232 Pin configuration
MAX6675 temp0(CS,SO,SCK,units,error); // Initialize the MAX6675

int LED1 = 10;                 //MAX6675 Status LED
int SCK = 11;                  // SCK pin of MAX6675
int CS = 12;                   // CS pin on MAX6675
int SO = 13;                   // SO pin of MAX6675

int tempValue;

int buttonState = 0;

int heating;

long previousMillis = 0;

long interval = 1000;

void setup() {
  pinMode(LED1, OUTPUT);
  pinMode(2, OUTPUT);
  pinMode(3, OUTPUT);
  pinMode(4, OUTPUT);
  pinMode(5, OUTPUT);
  pinMode(6, OUTPUT);
}
```

```
pinMode(7, INPUT);

pinMode(8, OUTPUT);

pinMode(9, OUTPUT);

Serial.begin(57600);

mySerial.begin(9600);

}


void loop() {

  int sensorValue = analogRead(A0);

  unsigned long currentMillis = millis();

  if(currentMillis - previousMillis > interval) {

    previousMillis = currentMillis;

    temperature = temp0.read_temp(5);

    if(temperature == -1) {

      digitalWrite(LED1, HIGH);          // Turn on the status LED

    }

    else {

      digitalWrite(LED1, LOW);           // Turn on the status LED

    }

  }

  if(sensorValue < 34) {

    tempValue=90;

    digitalWrite(2, LOW);

    digitalWrite(3, LOW);

    digitalWrite(4, LOW);
```



```
digitalWrite(5, LOW);  
digitalWrite(6, LOW);  
}  
else{  
  if(sensorValue < 205) {  
    tempValue=95;  
    digitalWrite(2, HIGH);  
    digitalWrite(3, LOW);  
    digitalWrite(4, LOW);  
    digitalWrite(5, LOW);  
    digitalWrite(6, LOW);  
  }  
  else{  
    if(sensorValue < 375) {  
      tempValue=100;  
      digitalWrite(2, HIGH);  
      digitalWrite(3, HIGH);  
      digitalWrite(4, LOW);  
      digitalWrite(5, LOW);  
      digitalWrite(6, LOW);  
    }  
    else{  
      if(sensorValue < 546) {  
        tempValue=105;  
        digitalWrite(2, HIGH);
```

```
    digitalWrite(3, HIGH);  
    digitalWrite(4, HIGH);  
    digitalWrite(5, LOW);  
    digitalWrite(6, LOW);  
}  
else{  
    digitalWrite(2, HIGH);  
    digitalWrite(3, HIGH);  
    digitalWrite(4, HIGH);  
    digitalWrite(5, HIGH);  
    digitalWrite(6, LOW);  
    if(sensorValue < 716) {  
        tempValue=110;  
    }  
    else{  
        if(sensorValue < 887) {  
            tempValue=115;  
            digitalWrite(2, HIGH);  
            digitalWrite(3, HIGH);  
            digitalWrite(4, HIGH);  
            digitalWrite(5, HIGH);  
            digitalWrite(6, HIGH);  
        }  
        else{  
            tempValue=120;
```

```
        digitalWrite(2, HIGH);

        digitalWrite(3, HIGH);

        digitalWrite(4, HIGH);

        digitalWrite(5, HIGH);

        digitalWrite(6, HIGH);

    }

}

}

}

}

}

if(temperature>tempValue){

    digitalWrite(9, LOW);

    heating = 0;

}

else {

    digitalWrite(9, HIGH);

    heating = 1;

}

buttonState = digitalRead(7);

if (buttonState == 1) {

    digitalWrite(8, HIGH);

}

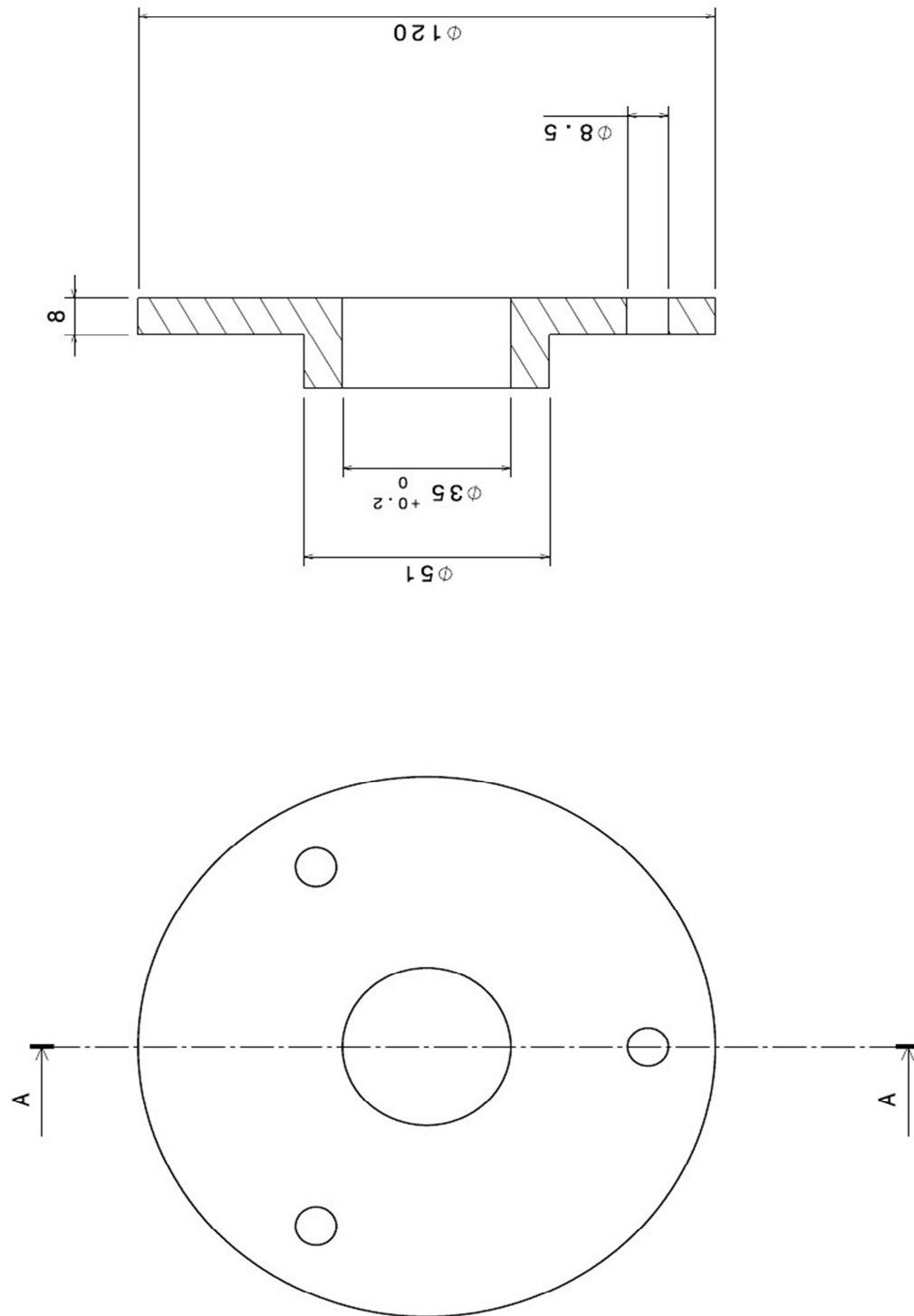
else {

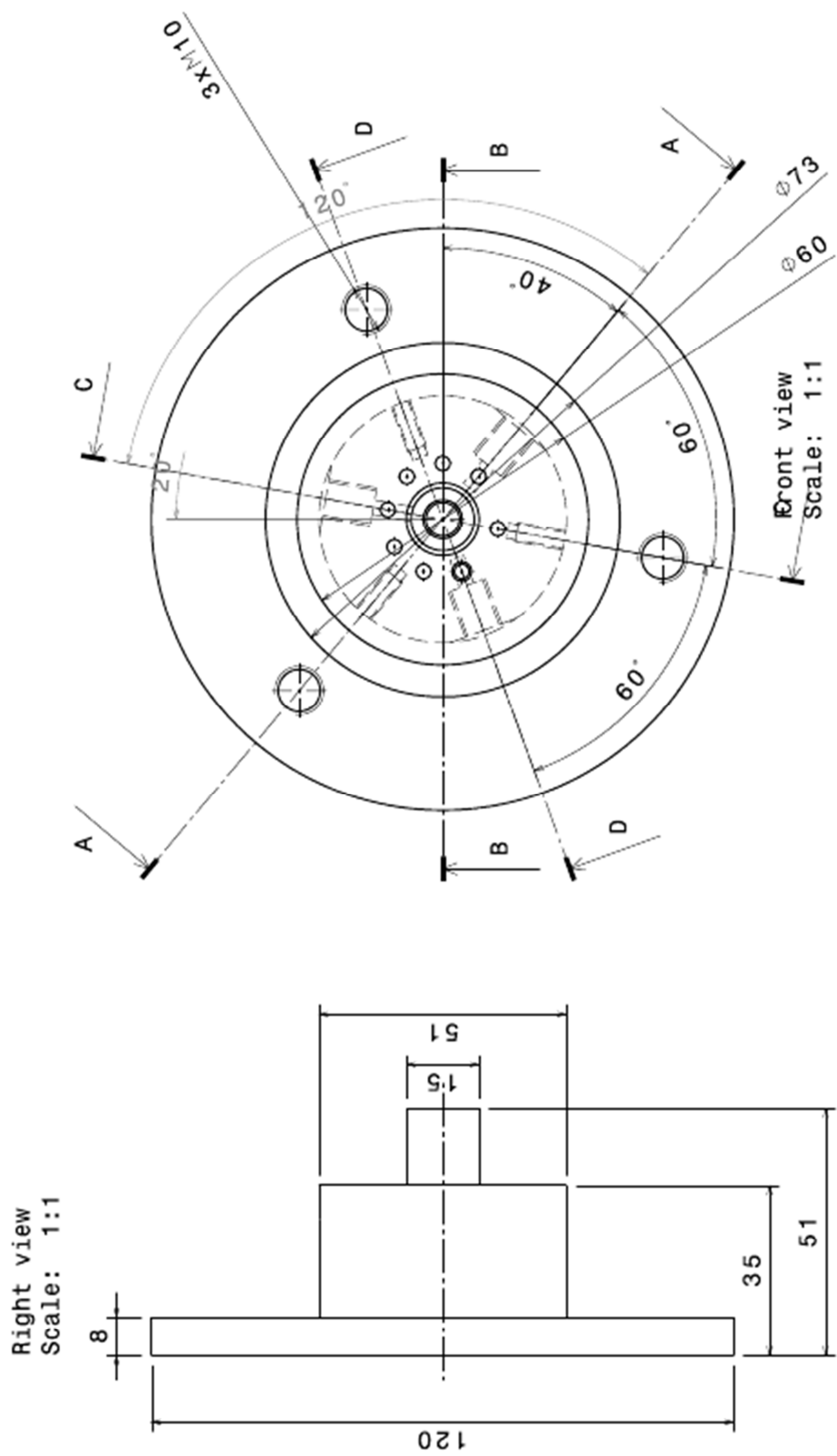
    digitalWrite(8, LOW);
```

```
}  
  
mySerial.print("Temperature: ");  
mySerial.println( temperature );  
  
mySerial.print("Level: ");  
  
mySerial.print( buttonState );  
  
mySerial.print("Heating: ");  
  
mySerial.print( heating );  
  
mySerial.print("TempValue: ");  
  
mySerial.print( tempValue );  
}
```

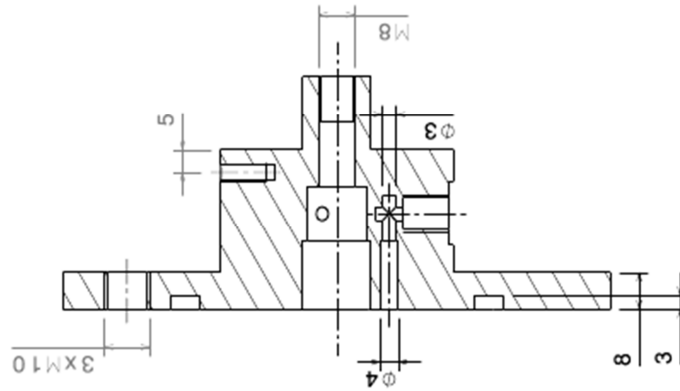
Anexo III

Desenho técnico do porta amostras

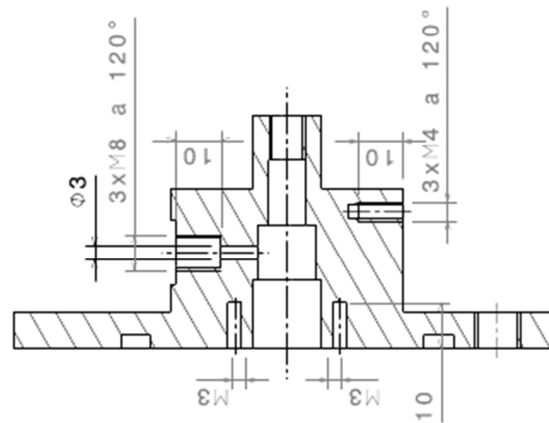




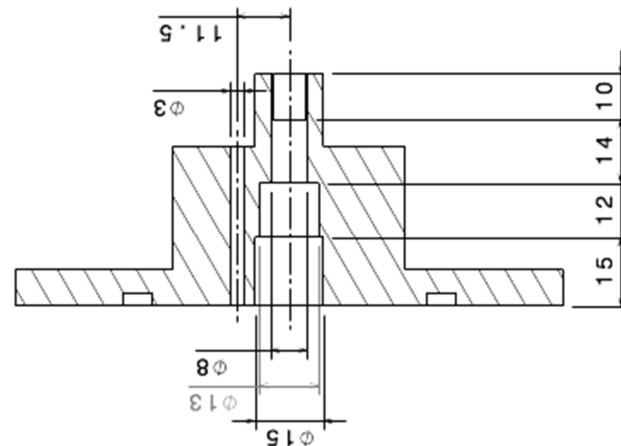
Section view D-D
Scale: 1:1



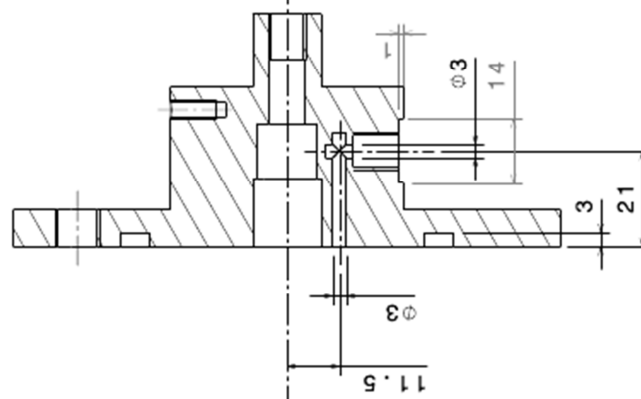
Section view C-C
Scale: 1:1

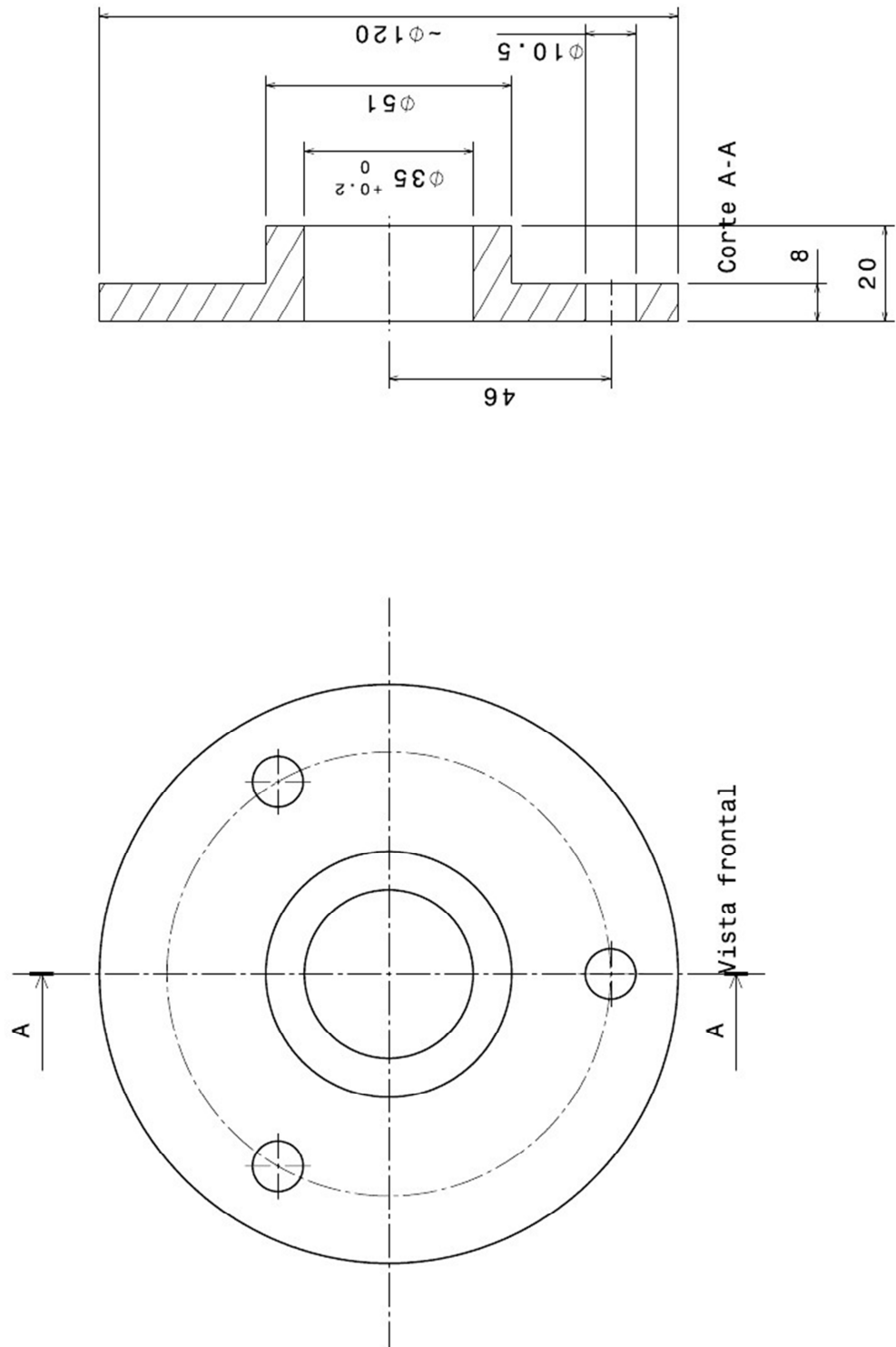


Section view B-B
Scale: 1:1



Section view A-A
Scale: 1:1





Corte C-C

Corte B-B

Corte A-A